

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-078529

(43)Date of publication of application : 22.03.1996

---

(51)Int.Cl.

H01L 21/768

G02F 1/1333

G02F 1/1343

H01L 21/314

---

(21)Application number : 07-097470 (71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 31.03.1995 (72)Inventor : MORI YOSHIAKI  
MIYAGAWA TAKUYA  
TAKAHASHI  
KATSUHIRO  
MIYASHITA TAKESHI  
KATAUE SATORU

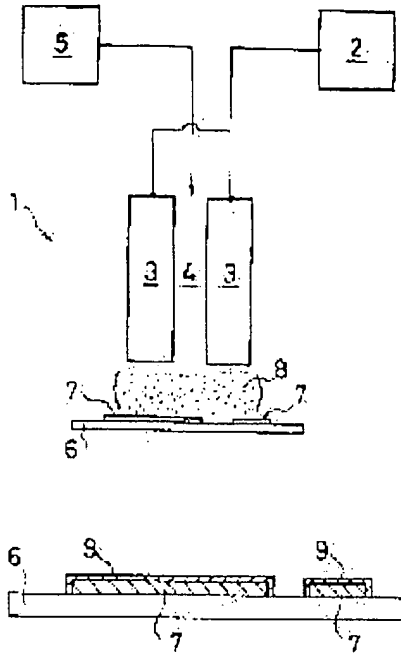
---

(30)Priority

Priority number : 06173115 Priority date : 04.07.1994 Priority country : JP

---

(54) METHOD AND APPARATUS FOR SURFACE TREATMENT, SURFACE  
TREATMENT FOR SUBSTRATE, METHOD FOR FORMING  
MULTILAYER WIRING BOARD, AND FORMATION OF ORIENTATION  
FILM FOR LIQUID CRYSTAL PANEL



(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance reliability of wiring while lowering the resistance by generating gas discharge under a pressure close to atmospheric pressure, exposing a metal film deposited on the surface of a substrate to a gas active species produced through discharge and oxidizing the surface of the metal layer, thereby imparting corrosion resistance thereto. CONSTITUTION: The atmosphere between the tips of both electrodes 3 and a substrate 6, including the vicinity thereof, is substituted by a gas containing oxygen. When a predetermined voltage is applied from a power supply 2 to the electrodes 3, a gas discharge takes place between both electrodes 3 and the substrate 6. Active species, e.g. oxygen ions and excitation species, are thereby produced in the discharge region 8.

Upon exposure to such active species, a metal wiring 7 is oxidized and a thin metal oxide 9 is deposited on the surface thereof. Since the surface of the metal wiring 7 is oxidized and coated with the metal oxide 9, the lower metal wiring layer has no possibility of being etched along with the upper metal wiring layer even if the interlayer insulation film is not deposited thinner than the thickness required for electric insulation and even if any pinhole is present.

#### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]this invention relates to the method and device which oxidize and return the surface of processed material or carry out the surface treatment of the wiring especially formed in the surfaces and these surfaces, such as semiconductor parts, such as IC, the circuit board, a liquid crystal substrate, the electrode, etc. about removal of an organic matter and an inorganic substance or washing, and the other art for carrying out a surface treatment variously.

[0002]

[Description of the Prior Art]By the manufacturing field of the semiconductor device, various surface treatment art is used from before. For example, in removing an organic matter like the flux residue used for soldering, there are a wet cleaning method by an organic solvent and a dry cleaning method removed by irradiating an organic matter with ozone, ultraviolet rays, etc., and producing a chemical reaction. In the case of the wet method, there is a possibility that a detergent may affect electronic parts etc., and in particular by the dry method, the removal ability of an organic matter with a large molecular weight is low, and cannot expect sufficient cleaning effect. So, these days, the method of carrying out a surface treatment using the plasma generated in the vacuum is developed.

[0003]For example, to JP,58-147143,A. The surface of a leadframe is processed using the oxygen gas activated by microwave discharge under decompression environment, It is indicated by the method of raising adhesion with resin and in JP,4-116837,A. It is shown by the method of introducing and discharging hydrogen gas of 1 - 10Torr to a

plasma etching device, and removing an oxide, and in JP,5-160170,A. The method of generating argon oxygen plasma or hydrogen reduction plasma, and etching a leadframe is indicated by impressing high frequency voltage to an electrode in the processing chamber which decompressed.

[0004]However, when generating plasma discharge under a vacuum or decompression environment, special equipment of a vacuum chamber, a vacuum pump, etc. is required, and the whole device is enlarged and complicated and is expensive. Since it is necessary to make decompress and maintain the inside of a chamber at the time of discharge, the processing itself takes a long time, and since throughput is comparatively [ with troublesome work ] low, productivity falls to it. In the plasma discharge in a vacuum or under decompression, as compared with an excitation kind, since there are much electron and ion, it will have the thermally big damage and influence also into portions other than the portion which there is a possibility of giving an electric damage and should be processed.

[0005]On the other hand, these days, the method of performing various surface treatments, such as ashing and etching, is proposed by using rare gas and slight reactant gas under atmospheric pressure, and generating plasma. In many cases, these generate discharge directly between an RF electrode and processed material, but. For example, to JP,4-334543,A. Like the surface treatment device which plasma is generated inside a pipe, and the method of processing the circulation object which passes through the inside of the inner surface of this pipe or a pipe is indicated, and is indicated to JP,3-219082,A; It is made to discharge between a power electrode and an earth electrode, and how to form membranes by injecting the plasma active species to processed material is also known.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In recent years, according to the request of highly-efficient-izing and the miniaturization to a semiconductor device, many the IC part articles and the circuit boards using multilevel interconnection are used. When forming multilevel interconnection in a substrate, first, metallic wiring, such as aluminum, is patterned on a substrate, and is formed using photolithographic technique, and insulator layers, such as  $\text{SiO}_2$ , are covered on it. The metal layer used as the 2nd wiring is formed on this insulator layer, and it forms in a desired circuit pattern by similarly etching this metal layer using photolithographic technique. However, since it is easy to generate a pinhole on a  $\text{SiO}_2$  film, when patterning the metal layer formed on it after it, even the metallic wiring of the bottom had a possibility that it may be etched simultaneously in it. Therefore, the method of making a  $\text{SiO}_2$  film an insulating layer and generally, forming it thicker than required thickness is adopted. However, membrane formation of the  $\text{SiO}_2$  film took great time and time and effort, and cost increased, productivity fell, and the substrate itself became very thick and there was a problem of being contrary to the request of a miniaturization and slimming down of a substrate or electronic parts.

[0007]The glass substrate using the transparent electrode which generally consists of ITO(s) etc. is used for the liquid crystal display (LCD). Since the comparatively big current at the time of a drive flows in the case of the liquid crystal display element used especially for a word processor, a personal computer, etc., it is required that the wiring resistance of a transparent electrode should be low. For this reason, although the method of thickening thickness of a transparent electrode conventionally is adopted, Since an ITO electrode was usually formed by vacuum film formation method etc., the membrane formation time was long, the more cost not only becomes high, but thickened, transparency fell and, the more there was a problem of affecting

the liquid-crystal-display function itself.

[0008]If the invention-in-this-application person covers the surface of lower layer metallic wiring with the oxide beforehand to these problems, Even when a pinhole existed in the  $\text{SiO}_2$  film temporarily formed on it, the point that even lower layer metallic wiring was not etched was noted by patterning the upper metallic wiring. If the surface is covered with a metallic oxide even if it is the metallic wiring and the electrode which are exposed to a substrate face, corrosion resistance can be given to various contamination, and the reliability of wiring etc. can improve, and a life can be lengthened. Since the ITO electrode was a metallic oxide, the invention-in-this-application person noted the point that desired low resistance-ization could be attained, by returning and metalizing this, without making thickness of a transparent electrode thick more than needed. However, in any case, there were various difficulties in practice with the conventional surface treatment art mentioned above.

[0009]In order to form an orienting film in the liquid crystal panel surface conventionally, in manufacture of a liquid crystal display as an orienting film formation method of a liquid crystal panel, conventionally, For example, the heat-resistant synthetic resin coating which has the electric insulation of polyimide etc. is formed in a substrate, and the method of carrying out orientation grant is adopted by grinding this surface against one way, namely, carrying out rubbing treatment with the roller around which cloth was wound. However, in the method of grinding physically in this way, there was a problem of synthetic resin coating exfoliating from a substrate, or the tunic surface being damaged for dust adhering to the cloth twisted around the roller or the tunic surface, etc. Although the uniformity of a stacking tendency is important, by the conventional method, the angle of an orienting film and inclination of a liquid crystal element have a large field depending on experience or trial and error, and the variation is also large in practice, and when rubbing treatment is carried out, they cannot judge a quality about the result. It was impossible to have controlled the angle of an orienting film.

[0010]Then, the place which the surface treatment method of the substrate of this invention is made in view of the conventional problem mentioned above, and is made into the purpose, The metallic wiring and the electrode which are formed on the surface of a substrate by carrying out a surface treatment easily, without thermal or giving an electric damage, Corrosion resistance can be given if needed, and the reliability of wiring can be raised, or low resistance-ization can be attained, and a deer therefore cannot need the special equipment for a vacuum or decompression, either, but the whole device can be constituted easily, can miniaturize, and. Processed material can be processed safely and locally and it is in providing a surface treatment method with high throughput by low cost.

[0011]The purpose of this invention can attain slimming down of a substrate using this surface treatment method, without making an interlayer insulation film thick more than needed, and there is in providing the method of forming a reliable multilayer interconnection board by low cost easily.

[0012]By comparatively easy composition to which another purpose of this invention does not carry out necessity of the special equipment for a vacuum or decompression. It is in providing the device for being able to perform easily effectively various surface treatments, such as oxidation and not only reduction but etching, removal of an organic matter and an inorganic substance, washing, etc., at low cost, and realizing the surface treatment method in which a sheet process or batch processing is also possible, and it if needed.

[0013]Another purpose of this invention is to provide the orienting film formation

method of the liquid crystal panel which does not damage the surface of synthetic resin coating by non-contact processing, does not make it exfoliate, and enables uniform orientation grant especially in manufacture of a liquid crystal display. The purpose of this invention is to provide the method of forming an orienting film in the substrate face of a liquid crystal panel directly.

[0014]

[Means for Solving the Problem] This invention is for attaining the purpose mentioned above, and is explained using an example which showed the contents to a drawing below.

[0015] A surface treatment method of the substrate according to claim 1 produces gaseous discharge in gas which contains oxygen at least under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood, exposes a metal membrane currently formed in a substrate face at gas active species generated by this discharge, and oxidizes the surface of this metal layer by it.

[0016] By a formation method of the multilayer interconnection board according to claim 2 covering the 1st metallic wiring formed in a substrate face with an insulator layer formed on it, and forming a metal membrane on this insulator layer, and etching this, In a process of patterning the 2nd metallic wiring, before forming an insulator layer on the 1st metallic wiring, gaseous discharge is produced in gas under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood, and the 1st metallic wiring is exposed to gas active species generated by this discharge.

[0017] A surface treatment method of the substrate according to claim 3 produces gaseous discharge in gas which contains hydrogen or an organic matter at least under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood, A layer of a metallic oxide formed in a substrate face is exposed to gas active species generated by this discharge, and this metal oxide layer is returned to it by it.

[0018] In addition to the focus of claim 3 which the surface treatment method according to claim 4 mentioned above, a steam is further contained in gas made to generate gaseous discharge. A surface treatment method of the substrate according to claim 5 is characterized by applying an organic matter to a substrate face beforehand, on the other hand a surface treatment method of the substrate according to claim 6 added an organic matter made to evaporate in gas which produces gaseous discharge.

[0019] The surface treatment method according to claim 7 produces gaseous discharge in predetermined gas under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood in near the surface of a fluid. A method according to claim 8 carries out the surface treatment of the processed material using a fluid after producing gaseous discharge in addition to the focus of claim 7 mentioned above, and also a method according to claim 9 makes processed material immersed into a fluid.

[0020] The surface treatment device according to claim 10 consists of a container of a fluid, a means to generate gaseous discharge in predetermined gas under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood in near the oil level of this container, and a means for supplying gas predetermined [ this ] near the oil level of a container. In addition to the focus of claim 10 mentioned above, the device according to claim 11 has further a means to circulate said fluid from a container and to defecate it. As for the device according to claim 12, processed material is immersed into a fluid of a container, or the device according to claim 13 has a means for turning a fluid in a container to processed material, and rationing it.

[0021] The surface treatment method according to claim 14 produces gaseous discharge in predetermined gas under atmospheric pressure or a pressure of that neighborhood, supplies into a fluid gas including gas active species generated by this

gaseous discharge, and carries out the surface treatment of the processed material using this fluid. A method according to claim 15 makes processed material immersed into said fluid in addition to the focus of claim 10 mentioned above.

[0022]The surface treatment device according to claim 16 consists of a means to generate gaseous discharge in predetermined gas, and a means to supply gas including gas active species generated by this discharge into a fluid of said container, under a container of a fluid, and atmospheric pressure or a pressure of that neighborhood. In addition to the focus of claim 16 which the device according to claim 17 mentioned above, processed material is immersed into a fluid of a container, or the device according to claim 18 has a means for turning a fluid in a container to processed material, and rationing it.

[0023]An orienting film formation method of the liquid crystal panel according to claim 19, By producing gaseous discharge in predetermined gas under atmospheric pressure or a pressure of that neighborhood, turning to a substrate face of a liquid crystal panel a gas stream including gas active species generated by this discharge, and injecting it aslant according to an orientation direction which it is going to give, Gas active species is exposed to this substrate face. In addition to the focus of claim 19 mentioned above, synthetic resin coating used as an orienting film is beforehand formed in a substrate face of a liquid crystal panel, and a method according to claim 20 exposes gas active species to this synthetic resin coating. On the other hand, as for a method according to claim 21, an organic matter of a fluid is contained in predetermined gas at ordinary temperature, After forming a tunic in a substrate face with the active species, the 2nd gaseous discharge is produced under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood, and the 2nd gas active species generated by that cause is exposed to a film formation side of a substrate.

[0024]An orienting film formation method of the liquid crystal panel according to claim 22, Predetermined gas which produces gaseous discharge under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood, and contains an organic matter of a fluid at ordinary temperature, It injects to an orientation direction which it is going to give towards a substrate face of a liquid crystal panel exposed to this discharge, and a tunic is formed in this substrate face with active species of gas generated by this discharge.

[0025]

[Function]Therefore, by generating gaseous discharge under the pressure near the atmospheric pressure by comparatively easy composition according to the surface treatment method of the substrate according to claim 1, Oxygen active species, such as an oxygen radical and ozone, can be generated, the metal layer of a substrate face can be oxidized by the operation, and the surface can be covered with a metallic oxide.

[0026]By according to the formation method of the multilayer interconnection board according to claim 2, using the surface treatment method according to claim 1, and covering the surface of the 1st metallic wiring with a metallic oxide, When the pinhole has produced in the insulator layer formed on it and the 2nd metallic wiring is patterned, it can avoid etching even the 1st metallic wiring.

[0027]According to the surface treatment method of the substrate according to claim 3, by generating gaseous discharge under the pressure near the atmospheric pressure by the same, comparatively easy composition as the surface treatment method according to claim 1, A hydrogen radical is generated, or an organic matter dissociates, ionizes and excites and the active species of the ion excitation kind of an organic matter, carbon, and hydrogen, etc. is generated, and the metal oxide layer of a substrate face can be returned by those operations, and it can metalize.

[0028]According to the surface treatment method of the substrate according to claim 4,

the speed of the reduction processing by gas active species can be brought forward by including a steam in the gas which produces gaseous discharge. By applying the organic matter to the substrate face according to the surface treatment method of the substrate according to claim 5, By being able to make dissociation of the organic matter by gaseous discharge, ionization, and excitation perform effectively, and supplying the vaporized organic matter to the generating region of gaseous discharge according to the method according to claim 6, the dissociation, ionization, and excitation are promoted similarly and the effect of reduction processing can be heightened.

[0029]According to the surface treatment method according to claim 7, by operation of gas including the active species generated by gaseous discharge under the pressure near the atmospheric pressure, the surface of a fluid can be processed, or said gas can mix into a fluid, and surface treatment capability can be given to this fluid itself. With the surface treatment capability which was given to the fluid according to the method according to claim 8. The surface treatment of the processed material can be carried out regardless of the occurrence position of discharge, without giving thermal or an electric damage, and according to the method according to claim 9, direct surface processing of the processed material can be carried out with said fluid.

[0030]According to the surface treatment device according to claim 10, the method according to claim 7 can be realized, the gas active species generated by the plasma generated under the pressure near the atmospheric pressure can be made to be able to act on the fluid in a container, and this fluid itself can be processed, or the surface treatment of the processed material can be carried out via this fluid. According to the device according to claim 11, by a surface treatment, impurity ion, dust, etc. which are produced in a fluid can be removed, and the cleanliness of a fluid can be maintained highly. According to the device according to claim 12, direct surface processing of the processed material can be carried out within this fluid, and the surface treatment of the processed material can be carried out according to the device according to claim 13 in a position other than the occurrence position of the gaseous discharge for generating this fluid.

[0031]By using the fluid which introduced gas including the gas active species by which it was generated by gaseous discharge according to the surface treatment method according to claim 14, Since the surface treatment of the processed material can be carried out by the operation and processed material can moreover be prepared for a position other than the occurrence position of gaseous discharge, corresponding to the processing condition of the shape and the size of processed material, the number, the environment where gaseous discharge is generated, and others, throughput can be adjusted suitably. According to the method according to claim 15, direct surface processing of the processed material can be carried out with said fluid.

[0032]By according to the surface treatment device according to claim 16, being able to realize the method according to claim 14, establishing the container and gaseous discharge generating means of a fluid separately, and connecting them by a gas supply means, The kind and quantity of the gas active species supplied into a fluid are controlled the size of processed material, a size and shape, and [ other / various conditions or if needed ], a feeding method can be changed suitably or the size and shape of a liquid container can be changed. According to the device according to claim 17, direct surface processing of the processed material can be carried out within this fluid, and according to the device according to claim 18, the surface treatment of the processed material can be carried out in a desired position.

[0033]According to the orienting film formation method of the liquid crystal panel

according to claim 19, according to direction of a gas stream, an orienting film can be formed in a substrate face by non-contact by making gas active species act aslant to a substrate face. According to the method according to claim 20, orientation of the synthetic resin coating of a substrate face can be carried out to direction of a gas stream, according to the method according to claim 21, an organic matter is polymerized in a substrate face and a desired orienting film can be directly formed in it.

[0034]According to the orienting film formation method of the liquid crystal panel according to claim 22, using the plasma under atmospheric pressure, an organic matter can be polymerized in a substrate face, and synthetic resin coating can be formed in it comparatively easily, and orientation of this can be carried out to direction of a request by non-contact.

[0035]

[Example]Hereafter, the drawing of attachment of the preferred embodiment of this invention is explained in detail. The device for using it for the surface treatment method of the substrate by this invention is roughly shown in drawing 1. The surface treatment device 1 is provided with the electrode 3 of the couple vertically arranged so that it may be connected to the power supply 2 and may counter with a predetermined interval. The gas for discharge is supplied to the space 4 demarcated between said two electrodes from the gas supply device 5. The substrate 6 for performing a desired surface treatment is arranged horizontally immediately at the two-electrodes 3 bottom. The metallic wiring 7 which consists of aluminum is formed in the upper surface of the substrate 6.

[0036]The gas for discharge is supplied to the space 4 from the gas supply device 5, and said gas for discharge replaces the atmosphere of between two-electrodes 3 tip and the substrates 6 and its neighborhood. If predetermined voltage is impressed to the electrode 3 from the power supply 2, gaseous discharge will occur between the two electrodes 3 and the substrate 6. Various reactions, such as dissociation of said gas for discharge by plasma, ionization, and excitation, exist in this discharge region 8. Said discharge is especially generated strongly between the metallic wiring 7 of the aluminum currently formed in the substrate 6 upper surface.

[0037]In this example, the mixed gas of helium and oxygen is used for said gas for discharge. Thereby, the active species of the ion of oxygen, an excitation kind, etc. is generated by the discharge region 8. By being exposed to these active species, the surface of the metallic wiring 7 oxidizes and the film 9 of a thin metallic oxide as shown in drawing 2 A is formed.

[0038]If rare gas, such as helium, is used under atmospheric pressure or the pressure of the neighborhood and the voltage of high frequency is generally impressed, the damage which the discharge becomes uniform and is given to the processed material exposed that it is easy to generate gaseous discharge can be lessened. As gas for discharge, even if it uses the mixed gas of compressed air, nitrogen, and oxygen, metallic wiring can be oxidized similarly. Since gas of helium itself is expensive and a manufacturing cost increases, rare gas, such as helium and argon, can be used only at the time of discharge starting, and after discharge generating can also be changed into suitable cheap gas, such as compressed air.

[0039]Processing at a room temperature is also possible and the element of a substrate, etc. are not made to produce faults, such as a thermal damage, by it about temperature conditions. However, if it is only for gathering an oxidation rate with a natural thing, it cannot be overemphasized that it is better to heat a substrate.

[0040]Thus, the substrate 6 which covered the surface of the metallic wiring 7 with



the metallic oxide film 9 forms the insulator layer 10 which consists of  $\text{SiO}_2$  on the metallic wiring 7 at predetermined thickness, as shown in drawing 2 B. Next, the metallic wiring of the 2nd layer is formed in a desired circuit pattern by making the metal membrane 11 of aluminum laminate on the insulator layer 10, and etching it using photolithographic technique as usual. As mentioned above, the surface of lower layer metallic wiring was oxidized and the metallic oxide covered in this invention. Therefore, irrespective of the existence of a pinhole, even if it does not form an interlayer insulation film more thickly than thickness required for electric insulation, when etching the upper metallic wiring, there is no possibility that lower layer metallic wiring may be etched.

Thus, two steps of multilevel interconnection can be formed on the substrate 6, and also the multilevel interconnection of the 3rd layer and the 4th layer can be formed by repeating the process mentioned above.

[0041] Although metallic wiring 7 formed on the substrate 6 was made into aluminum in this example, it is applicable to the wiring which consists of other metal, such as copper, or ITO similarly. Since corrosion resistance can be given by carrying out a surface treatment as the metallic wiring and the electrode which are exposed to a substrate face were mentioned above even if it is not wiring of multilayer structure like this example, reliability can improve also to contamination etc. and a life can be lengthened.

[0042] The glass substrate 12 for applying the surface treatment method of the substrate by this invention is shown in drawing 3. The glass substrate 12 is for using it for a liquid crystal display.

The transparent electrode 13 of a large number which consist of ITO(s) is formed in the surface.

In this example, the surface treatment device shown in drawing 1 like the example mentioned above is used, the gas which contains hydrogen or an organic matter at least as gas for discharge is supplied, and gaseous discharge is generated between the electrode 3 and the glass substrate 12. Thus, when the gas for discharge contains hydrogen by making plasma, the active species of the ion excitation kind of the organic matter, carbon, and hydrogen which the active species of the ion of hydrogen, an excitation kind, etc. is generated, and in the case of the gas containing an organic matter this organic matter dissociates, are ionized, are excited, and are generated to it, etc. is generated. These active species are exposed only to the portion of transparent electrodes 13 other than viewing-area 14 by arranging means, such as a mask, for example on the glass substrate 12.

[0043] As mentioned above, since it is formed with the oxide of metal, such as ITO, it is returned by operation of said active species, and the transparent electrode 13 is metalized. Thereby, the electric resistance of the transparent electrode 13 can be made small. Therefore, electrical performance required as an electrode is securable, maintaining good transparency, in order to use it for a liquid crystal display, even if it does not form thickness thickly more than needed like before.

[0044] It is not necessary to not necessarily include said organic matter for generating active species in the gas for discharge. In another example, it can apply to the surface of the glass substrate 12 beforehand. In this case, in the discharge region between the electrode 3 and the glass substrate 12, since gas dissociates, ionizes and excites by plasma and an energy state becomes high, a part evaporates, and said applied organic matter is exposed to discharge, and generates active species in the similar manner with having dissociated, ionized, excited and mentioned above. Said some of other organic matters receive energy from the active species of said high gas of an energy

state, it dissociates, ionizes and excites it by that cause, and serves as active species of the ion of an organic matter, carbon, and hydrogen, an excitation kind, etc. similarly. Thereby, the same reducing action as the case where an organic matter is included in the gas for discharge is obtained. In another example, a discharge region can also be supplied in the state where the organic matter was made to evaporate using a separate gas supply means. Also in this case, the same operation effect is obtained with having mentioned above.

[0045]When the gas for discharge contains an organic matter, this organic matter polymerizes and the thin film of polymers may be formed in the surface of processed material. When formation of such a polymer thin film is not preferred, it is convenient if moisture is included in the gas for discharge, using the gas containing a low-molecular organic matter.

[0046]The concrete composition for including moisture or a low-molecular organic matter in the gas for discharge in this way is shown in drawing 4 thru/or drawing 6. In the example shown in drawing 4, from the gas supply device 5, a bypass is formed in the middle of the pipeline 15 which supplies the gas for discharge to the surface treatment device 1, it branches, said a part of gas for discharge is adjusted by the valve 16, and it sends in in the tank 17. In the tank 17, water (suitably pure water) or the liquefied organic matter 18 is stored.

It is carrying out that it is easy to generate the vaporized gas of a steam or said organic matter with the heater 19.

It is returned to the pipeline 15 including the vaporized gas of a steam or the organic matter 18, it mixes with said discharge gas fed directly from the gas supply device 5, and said gas for discharge introduced in the tank 17 is supplied to the surface treatment device 1. The quantity of the steam mixed by the gas for discharge or an organic matter is adjusted by adjusting the circuit and the heater 19 of the valve 16.

[0047]In the example shown in drawing 5, the atomiser 20 is formed in the middle of the pipeline 15 connected to the surface treatment device 1 from the gas supply device 5, water or the liquid organic matter 18 is supplied to this from the tank 17, and it is added by the gas for discharge sent from the gas supply device 5 in the state where it atomized. Also in this case, microatomization of water and a liquid organic matter can be promoted by forming and heating the same heater as drawing 4 in the tank 17.

[0048]In the example shown in drawing 6, the water or the liquid organic matter 18 stored in the tank 17 is heated with the heater 19, The vaporized gas of a steam or said liquid organic matter is generated, and direct supply is carried out to the surface treatment device 1 or the discharge region 8 with the pipeline 21 separate from the discharge gas supplied from the gas supply device 5. It can connect in the middle of the pipeline 15 which connects the gas supply device 5 and the surface treatment device 1, and the pipeline 21 can mix the vaporized gas of a steam or an organic matter to discharge gas, and can also supply it to a discharge region.

[0049]The following results were obtained when experimented about the effect at the time of returning processed material using the surface treatment method of this invention. Four kinds of the mixed gas of helium and propane, the mixed gas of helium and oxygen, and the mixed gas of helium and hydrogen were used for the gas for discharge only helium. About the steam or organic matter added to the gas for discharge, when Deccan ( $C_{10}H_{22}$ ) was added and Deccan and water were added, it carried out with three kinds in the case of adding nothing. Power supply voltage for generating gaseous discharge was set to 200W. The flow of helium was 20 l./m. The result obtained by this experiment is shown in the following table 1.

[0050]

[Table 1]

実験No.	He 以外のガス種と流量	液体の種類と流量	重合性	還元性
1	プロパン 200ccm	なし	C	A
2	なし	デカン 50ccm	C	C
3	なし	デカン 200ccm	A	A
4	酸素 200ccm	なし	C	D
5	酸素 50ccm	デカン 200ccm	A	A
6	酸素 100ccm	デカン 200ccm	C	B
7	酸素 200ccm	デカン 200ccm	C	D
8	なし	デカン 200ccm 水 200ccm	B	A
9	酸素 50ccm	デカン 200ccm 水 200ccm	C	A
10	水素 200ccm	なし	C	A

重合性 … A : 重合物が生成される  
 B : 部分的に重合物が生成される  
 C : 重合しない

還元性 … A : 還元する  
 B : やや還元する  
 C : 変化なし  
 D : 逆に酸化する

[0051]In Table 1, the flow of the fluid shows the flow as gas at the time of making the fluid evaporate. On the occasion of gaseous discharge, hydrogen or an organic matter is supplied as gas or a fluid at least. When returning generally, it is preferred that polymer is not formed in the surface of processed material. As shown in this table 1, if oxygen is mixed in the gas for discharge, a polymerization can be controlled, but reduction nature also becomes small. It turns out that a polymerization can be controlled, without affecting reduction nature by applying moisture.

[0052]Another example of the surface treatment device used for the method by this invention is shown in drawing 7. This surface treatment device 22 is vertically held in the state where it floated in the center of the metallic cover 25 that the cylindrical electrode 24 connected to the power supply 23 makes the cube type opened downward wide, electrically by the insulating fixture 26. The metallic cover 25 is grounded, and it accommodated the electrode 24 in the inside thoroughly, and the lower end part 27 extended it to the nearly tip of the electrode 24, and it has demarcated the opening 28 in the lower part. This lower end part 27 serves as a counter-electrode of the electrode 24. Metallic cover 25 inside is open for free passage to the gas supply device 29 which supplies the gas for discharge. The metallic mesh 30 is allocated by the opening 28, and the processed material of the substrate which is

going to carry out a surface treatment caudad is arranged at it.

[0053]The predetermined gas for discharge is supplied from the gas supply device 29, and said gas for discharge replaces metallic cover 25 inside. If voltage is impressed to the electrode 24 from the power supply 23, gaseous discharge will arise between the tip of the electrode 24, and the metallic cover lower end part 27. Since the gas for discharge is continuously supplied in the metallic cover 25 from the gas supply device 29, with said gas for discharge, the gas active species generated by the discharge region 31 serves as the reactive gas style 32, and blows off from the opening 28 to a lower part. The surface treatment of said substrate is carried out with said gas active species included in the style of [ this ] reactive gas. The trap of the ion which generated the reactive gas style 32 by said discharge at this time is carried out by the metallic mesh 30, and since a newt rise is carried out, the damage given to said substrate by which a surface treatment is carried out can be lessened more.

[0054]Pipelines, such as a flexible tube, can be connected to the lower end opening part 28 of the metallic cover 25, and a reactive gas style can be made to blow off from the nozzle provided at the tip in another example. Said substrate which is going to carry out a surface treatment is arranged at a position separate from surface treatment device 22 main part, and is exposed in the style of [ said ] reactive gas via said pipeline. Since it can process by changing the flow of a gas stream, the shape of a nozzle, etc. by this according to processing conditions which are processed material, such as shape of a substrate, and a size, adjustment of throughput as occasion demands is possible, and workability can be raised.

[0055]The surface treatment device for using it for another example of the surface treatment method by this invention is shown in drawing 8. It is connected to the power supply 34, and this surface treatment device 33 has the plate-like electrode 35 arranged horizontally. The gas supply device 38 for the container 37 which stores the predetermined fluid 36 being arranged, and supplying the gas for discharge to the electrode 35 bottom is arranged towards the narrow space demarcated between the electrode 35 and the oil level of the fluid 36 in the gas port 39. The grounded metal plate 40 used as the counter-electrode of the electrode 35 is allocated in the pars basilaris ossis occipitalis of the container 37 in parallel with the position corresponding to the electrode 35. The processed material 41 by which a surface treatment is carried out is immersed into the fluid 36, and is laid in the bottom of the container 37 by the position corresponding to the metal plate 40.

[0056]Like the case of each example mentioned above, the predetermined gas for discharge is made to blow off from the gas port 39 of the gas supply device 38, and said gas for discharge replaces said space between the oil levels of the electrode 35 and the fluid 36. Next, if voltage is impressed to the electrode 35 from the power supply 34, gaseous discharge will occur between the electrode 35 and said oil level. The active species of said gas for discharge by plasma is generated, and this active species mixes into the fluid 36, and carries out the surface treatment of the processed material 41 to this discharge region 42.

[0057]When the gas, for example, the mixed gas of helium and oxygen, containing oxygen is used as gas for discharge, active species, such as an oxygen radical and ozone, are generated by the discharge region 42 by said gaseous discharge. The fluid 36 serves as ozone water and the fluid 36 demonstrates the same oxidative degradation power as hydrogen peroxide solution to the processed material 41, when said ozone mixes into it suitably in the case of pure water, water and. On the other hand, since hydrogen peroxide solution itself is expensive, a cleanup cost becomes high, and when a surface treatment is actually carried out by the wet method using

hydrogen peroxide solution, since it is harmful to a human body, moreover, cautions are required for handling, and work is troublesome and is complicated. According to this invention, oxidation treatment capability high enough can be obtained by low cost, and handling is easy, and workability improves.

[0058]In another example, the gas containing fluorine compounds, such as  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ , and  $\text{SF}_6$ , can be used as gas for discharge. In this case, the active species of the ion of fluoride, an excitation kind, etc. is generated by said gaseous discharge. Since said fluorine ion will mix in water and the fluid 36 will become hydrogen fluoride (HF) water if water is used for the fluid 36, the surface of the processed material 41 can be etched. For example in the wet etching of a silicon wafer, this can be used in order to remove an oxide film from the surface.

[0059]The gas, for example, the simple substance gas of nitrogen, containing nitrogen, the mixed gas of nitrogen and helium, compressed air, etc. can be used as gas for discharge. When the fluid 36 is used as sulfuric acid, it is generated by the active species of the ion of nitrogen, an excitation kind, etc. by said gaseous discharge, this nitrogen ion mixes in sulfuric acid, and it is made to change to sulfuric-peroxide-mixture ammonium. Thereby, cleaning capacity equivalent to ammonia-peroxide-mixture liquid is acquired, and the fluid 36 can remove the organic matter adhering to the surface of the processed material 41, etc. If especially this method is applied when carrying out wet etching of the resist formed in the substrate etc. after ashing, it is effective.

[0060]According to the surface treatment method of this example, various surface treatments, such as oxidation, etching, and washing, can be performed cheaply and easily by choosing the gas for discharge, and the fluid 36 suitably, and combining them, as mentioned above. And processed material can be protected from contamination of the substance by which it is generated by a surface treatment by maintaining the cleanliness of said fluid which immerses processed material on a high fixed level. The modification example of such a surface treatment device is shown in drawing 9.

[0061]In the example of drawing 9, the inlet 43 and the outlet 44 of this fluid are provided in the both ends of the container 37 which stores the fluid 36, respectively, and the pure water playback equipment 46 is formed in the middle of the connection-sleeves way 45 which connects these. The fluid 36 in the container 37 is sent to the pure water playback equipment 46 via the connection-sleeves way 45 from the outlet 44, and after it removes the impurity ion and dust which are produced by the surface treatment of the processed material 41, etc., it is returned in the container 37 from the inlet 43. Therefore, it can hold the fluid 36 in the container 37 to always high cleanliness, and fear of contamination is not only canceled, but it is not necessary to exchange the fluid 36 in the middle of surface treatment work, and workability and productivity improve. The pure water playback equipment 46 is a publicly known means currently used conventionally.

It consists of activated carbon, ion-exchange resin, various filters, etc., and these are chosen suitably, or it is combined and constituted.

When the fluid 36 is except pure water, it is constituted as a filtering means corresponding to the kind of the fluid, and is used.

[0062]Another example of the surface treatment device for carrying out the surface treatment of the processed material in a fluid similarly is shown in drawing 10. The electrode 49 connected to the power supply 48 and the grounded electrode 50 which are the counter-electrode make the surface treatment device 47 of this example counter with a fixed interval in the casing 51, and it is arranged. The casing 51 is

connected to the nozzle 55 which consists of a perforated plate arranged at the pars basilaris ossis occipitalis in the container 54 which is connected to the gas supply device 52 which supplies the gas for discharge in the one end, and stores the fluid 53 in the other end. For example, the processed material 56 which is a substrate is immersed into the fluid 53 of the container 54, and is arranged above the nozzle 55. In this example, corresponding to the size of the container 54, much processed material 56 is vertically arranged in parallel in the fluid 53 so that it may be illustrated.

[0063]The gas for discharge is supplied in the casing 51 from the gas supply device 52, and said gas for discharge replaces the space between the two electrodes 49 and 50. If voltage is impressed to the electrode 49 from the power supply 48, gaseous discharge will occur to the space between said two electrodes. By supplying the gas for discharge continuously from the gas supply device 52, the active species of said gas for discharge generated in this discharge region 57 is fed by the nozzle 55 as a reactive gas style, in the fluid 53, becomes foamy and spouts. By arranging the nozzle 55 at the pars basilaris ossis occipitalis of the container 54, the operation for which the air bubbles of said reactive gas stir the fluid 53 is achieved, as a result, said gas active species can mix in homogeneity more, and, on the whole, the surface treatment of the fluid 53 can be carried out uniformly. In order to increase the dissolution efficiency to the fluid 53 of said reactive gas, it is more convenient as the bore diameter of the perforated plate which constitutes the nozzle 55 is made fine.

[0064]Thereby, according to the kind of gas for discharge, and the fluid 53, surface treatments, such as oxidation, etching, and washing, can be carried out for the processed material 56 like the example of drawing 8 and drawing 9. And since it constituted from this example so that it might be isolated separately, and the container 54 and the discharge section which makes gas active species generate might be provided and it might connect via a suitable pipeline, By adjusting the size of a container, the amount of supply of the gas for discharge, etc. according to a processing condition, the surface treatment of much processed material or the processed material of various shape dimensions and sizes can be carried out at once.

[0065]The modification of the example of drawing 8 and drawing 9 is shown in drawing 11 and drawing 12, respectively. In these modification examples, the processed material 41 is arranged besides the container 37. It passes on the processed material surface, generating the excitation active species of the gas for discharge supplied from the gas supply device 38, turning to the processed material 41 the fluid 36 in which this was made to mix, rationing it, and controlling a flow by gaseous discharge generated between the electrode 35 and the fluid 36 surface with the plug 58 like the example of drawing 8 and drawing 9. According to this invention, various surface treatments, such as oxidation, etching, and ashing, can be similarly performed to the processed material 41 by combining suitably the kind of the fluid 36 and said gas for discharge.

[0066]The fluid 36 in which circulated the container 37 especially like [ in the example of drawing 12 ] the example of drawing 9, regenerating the fluid 36 with the pure water playback equipment 46, and said excitation active species was made to mix is supplied to the processed material 41 from the container 37. Supplying pure water to the container 37 continuously, or making it circulate through it in these modifications, and carrying out the surface treatment of the processed material 41. After changing the kind of gas for discharge which closes the plug 58 by the middle, and is supplied from the gas supply device 38 and changing the character of the fluid 36, a surface treatment which is different in the processed material 41 can be continuously performed by opening the plug 58 again.

[0067] Thus, since the processed material 41 is arranged besides the container 37 made to generate gaseous discharge according to drawing 11 and the modification example of drawing 12, it is not necessary to change the container 37 corresponding to the size, or a size and shape, and the whole device can be miniaturized. According to the scale of the processing of which the throughput is required, it is easily controllable, and if needed, a sheet process and batch processing are possible, and reduction of cost can be attained.

[0068] Another example of the surface treatment method by this invention is shown in drawing 13. In this example, the comparatively large-sized processed material 41, such as glass for liquid crystal panels and a wafer substrate, is arranged in the cleaning tank 59, and washing processing is carried out using the pure water continuously supplied into it. The pure water after the use discharged from the cleaning tank 59 is sent to the container 37. In the pure water after use, the organic matter etc. which were removed from the processed material 41 are contained, and it is floating on the oil level of the container 37. The electrode 40 which the electrode 35 connected to the power supply 34 has been arranged with few gaps like the example of drawing 11 and drawing 12 between oil levels, and was grounded by the pars basilaris ossis occipitalis of the container 37 is allocated above the container 37.

[0069] Gaseous discharge is generated supplying the gas for discharge from the gas supply device 38 between the electrode 35 and the fluid 36 surface, and the fluid 36 surface is processed using the gas active species generated by this. By using mixed gas with compressed air, oxygen, helium, or nitrogen for said gas for discharge, ashing of said organic matter which floats on the oil level of the container 37 is carried out, and it is removed. The pure water defecated in this way is sent to the cleaning tank 59, and a reuse is carried out to washing of the processed material 41.

[0070] Thus, in this invention, it can wash continuously by defecating circulating pure water, where the processed material 41 is fixed to a desired position irrespective of the size, shape, and a size.

Therefore, it can respond to enlargement of the latest glass substrate for liquid crystal panels, and a wafer easily especially, and a sheet process and batch processing are possible.

According to this invention, also when processing washing etc. using fluids other than pure water, by performing ashing treatment for the fluid after use similarly, it can recover easily and the reuse of the cleanliness can be carried out.

[0071] In drawing 14, the orienting film formation method of the liquid crystal display which applied the surface treatment method by this invention is indicated. The synthetic resin coatings 61, such as organic polymer resin, are applied to the upper surface of the counter substrate 60 of the liquid crystal panel in which elements, such as TFT, MIM (Metal Insulator Metal), and ITO, an electrode pattern or a light filter, etc. was formed. The orientation treatment device 62 which applied the surface treatment method by the plasma under the atmospheric pressure of this invention above the substrate 60 is arranged. This orientation treatment device has the electrode 64 connected to the power supply 63, and the electrode 65 grounded as that counter-electrode. As for the electrode 64 by the side of a power supply, the whole is covered with the insulators 66, such as glass or ceramics. The electrode 64 and the electrode 65 which were covered with the insulator 66 are arranged so that it may counter with a fixed interval, and may be illustrated and may incline with a certain angle  $\alpha$  to the surface of the substrate 60 and the synthetic resin coating 61. The angle  $\alpha$  is suitably set up within the limits of  $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ . The space demarcated between the two electrodes 64 and 65 is connected to the gas supply device 67 which supplies the

gas for discharge.

[0072]If voltage is impressed to the electrode 64 from the power supply 63, supplying the gas for discharge to said space between the two electrodes 64 and 65 from the gas supply device 67, gaseous discharge will occur in atmospheric pressure or said space of the neighborhood pressing down. As long as this gaseous discharge makes said gas for discharge generate active species, it may be discharge [ which ], such as glow discharge, corona discharge, and arc discharge. By covering the electrode 64 with the insulator 66, the discharge state between said two electrodes can be made uniform. At this time, not the electrode 64 by the side of a power supply but the electrode 65 of the earth side may be covered with an insulator, and two electrodes may be covered with an insulator.

[0073]By the gas for discharge continuously supplied from the gas supply device 67, the active species of the gas for discharge generated by the discharge region 68 by said gaseous discharge has the angle  $\alpha$  in the synthetic resin coating 61 surface as a reactive gas style, and is sprayed from the slanting upper part. Thereby, in drawing 14, orientation of the surface of the synthetic resin coating 61 is carried out rightward. Orientation treatment of the synthetic resin coating 61 whole surface can be uniformly carried out by moving the substrate 60 in the direction of front and rear, right and left relatively to the orientation treatment device 62.

[0074]The example of the line type orientation treatment device by this invention is shown in drawing 15. This orientation treatment device 69 consists of the gas supply device 67, the discharge generating part 70 provided with the power electrode and the earth electrode like the example of drawing 14, and the blow off nozzle 71. the near surface of the substrate 60 which the blow off nozzle 71 was formed by insulating materials, such as glass and ceramics, and formed the synthetic resin coating 61 for the narrow outlet 72 on a straight line like what is called an air knife -- and it is arranged with this \*\*\*\*\* angle  $\alpha$  for the surfaces ( $0 < \alpha < 90$  degrees).

[0075]Gaseous discharge is produced in said gas for discharge under atmospheric pressure or the pressure of the neighborhood by supplying the predetermined gas for discharge to the discharge generating part 70 from the gas supply device 67, and impressing voltage to said power electrode. By this gaseous discharge, the active species of said gas for discharge generated in the discharge generating part 70, By sending the gas for discharge continuously from the gas supply device 67, it becomes a reactive gas style, and as shown in drawing 15 A and B, the overall width is covered on the surface of the synthetic resin coating 61 of the substrate 60 from the tip outlet 72 of the blow off nozzle 71, and it is injected at the angle  $\alpha$  from the slanting upper part.

[0076]Thereby, orientation of the synthetic resin coating 61 is carried out like the example of drawing 14. As said gas stream is strongly injected, for example by the pressure about  $7 \text{ kg/cm}^2$  at this time, since orientation treatment can be carried out more effectively and promptly, it is more desirable. The whole surface of the tunic 61 can be easily processed by making a longitudinal direction carry out relative displacement of the substrate 60 to the orientation treatment device 69. The discharge generating part 70 and the blow off nozzle 71 are also connectable with suitable pipelines, such as a flexible tube.

[0077]As a type of gas of the gas for discharge, the gas which contains oxygen at least, such as mixed gas of compressed air, nitrogen, and oxygen or mixed gas of oxygen and helium, is used. In this case, excitation active species, such as ozone and an oxygen radical, are generated by said gaseous discharge. When using the mixed gas of compressed air or nitrogen, and oxygen for the gas for discharge, high tension is



impressed between said two electrodes of the discharge generating part 70. The discharge at this time is corona discharge. When the mixed gas of helium and oxygen is used for the gas for discharge, a 13.56-MHz RF generator is used, for example, and glow discharge occurs.

[0078] Another example of the orienting film formation method of the liquid crystal panel by this invention is shown in drawing 16. In this example, the substrate 73 by which orientation treatment is carried out is laid on the grounded metal plate 74, and that electrode 75 of metal [ upper part ] immediately is arranged. The electrode 75 consists of the same air knife structure as the blow off nozzle 71 of the example of drawing 15, and has the passage 76 connected to the gas supply device 67, and the slit shape long and slender outlet 77.

[0079] The electrode 75 is made to approach the substrate 73, as shown in drawing 16, and to the surface, from the outlet 77, it is arranged so that the gas for discharge may blow off from the slanting upper part. High frequency voltage is impressed to the electrode 75 from said power supply, supplying the predetermined gas for discharge in the passage 76 from the gas supply device 67, and making a substrate face inject from the outlet 77. The metal plate 74 serves as a counter-electrode of the electrode 75, and discharge occurs between electrode 75 tip and the substrate 73. In this discharge region 78, the excitation active species of said gas for discharge is generated, and the substrate 73 surface is sprayed by the gas for discharge which blows off from the outlet 77 continuously. Thereby, the orientation treatment of the request to said substrate face is made.

[0080] When drawing 14 and synthetic resin coating like the example of drawing 15 are beforehand formed in the surface of the substrate 73, the mixed gas of helium and oxygen is used. In this case, excitation active species, such as ozone and an oxygen radical, are generated like the example mentioned above, and orientation treatment of said synthetic resin coating is carried out by the same surface treatment as ashing.

Thus, in this invention, non-contact can perform orientation treatment.

Therefore, there is no possibility of damaging the surface of synthetic resin coating or making it exfoliating, and, moreover, uniform orientation grant is attained.

Since it is selectively dependent on the impressed electromotive force to an electrode, and the type of gas of the gas for discharge depending on the angle which mainly sprays said reactive gas, control of the angle of an orienting film can be controlled comparatively easily.

[0081] In another example, an orienting film can be directly formed in a substrate face by choosing so that the gas for discharge may contain the suitable organic matter of a fluid at ordinary temperature. For example, when Deccan ( $C_{10}H_{22}$ ) is added to helium, or when silicone is added to helium, a resin layer is formed in the substrate 73 surface by polymerizing in a desired orientation direction, respectively. When oxygen and silicone are added to helium, the film of silicon oxide ( $SiO_2$ ) is formed.

[0082] The modification of drawing 16 for forming an orienting film directly on a substrate is shown in drawing 17. In this modification, the electrode 75 is vertically arranged so that the gas for discharge may be sprayed on an abbreviated right angle from the outlet 77 to the substrate 73. The substrate 73 is moved in the direction of either right or left relatively to the electrode 75 simultaneously with discharge. Thereby, by setting up the movement speed of a substrate suitably according to membrane formation speed, a resin layer can be grown up aslant and a desired orienting film is obtained.

[0083] Next, the orienting film formation method of the liquid crystal panel by this invention is concretely explained using an example.

(Example 1) Orientation treatment of the polyimide film of the MIM board 80 surface in which the circuit pattern is formed was carried out on condition of the following using the surface treatment device 81 of the spot type shown in drawing 18. The electrode 83 has been arranged at the center of the quartz tube 82 of making dual structure, it connected with the power supply 85 via the control circuit 84, and the surface treatment device 81 was made to discharge between the earth electrodes 86 arranged on the outside of the quartz tube 82. To quartz tube 82 inside, the gas for discharge was continuously supplied from the exterior, and the gas stream including the active species of said gas generated by the discharge region 87 was made to blow off from the gas port 88 to the substrate 80 surface inside. The substrate 80 has been aslant arranged at the angle of  $\theta = 10$  to  $30$  degrees to said gas stream.

Gas used: Compressed air gas pressure :  $3 - 7 \text{ kg/cm}^2$  used power:  $100 - 200\text{W}$   
processing time: 20 minutes [0084] Thus, the oriented state was observed by inserting a liquid crystal between the substrate 80 which carried out orientation treatment, and the substrate which formed the orienting film by the conventional rubbing treatment, and allocating a polarizing plate in the both sides, and irradiating with light. As a result, orientation of the portion of said polyimide film which applied said gas stream was carried out to direction of this gas stream.

[0085] (Example 2) Orientation treatment of the polyimide film of the MIM board 80 surface in which the circuit pattern was provided similarly was carried out on condition of the following using the surface treatment device 89 of the line type shown in drawing 19 A and B. It exposed said polyimide film to discharge directly, the long and slender gas outlet 91 being established by the bottom of the power supply 90 connected to the power supply 85 along with the longitudinal direction, and the surface treatment device 89 making the gas for discharge blow off on the substrate 80 surface immediately conveyed horizontally in a lower part.

Gas used: Mixed gas gas mass flow of helium and oxygen: Helium It is oxygen  $100\text{ccm}$  used power by  $20 - 100\text{V}$  or  $13.56\text{-MHz}$  processing time: 1 minute

[0086] When the oriented state of said polyimide film as well as Example 1 was observed, the entire substrate was covered and orientation was carried out good.

[0087] (Example 3) Orientation treatment of the polyimide film of the MIM board 80 surface in which the circuit pattern was provided similarly was carried out on condition of the following using the surface treatment device 92 of the spot type shown in drawing 20 A and B. The surface treatment device 92 generated discharge between said two electrodes, fastening the long and slender glass tube 95 between the power electrode 93 and the earth electrode 94, and passing the gas for discharge towards the other end from the one end. The substrate 80 has been aslant arranged at the angle of  $\theta = 10$  to  $30$  degrees near [ said ] the other end of the glass tube 95 to the gas stream spouted from this other end opening.

Gas used: Mixed gas gas mass flow of helium and oxygen: Helium It is oxygen  $100\text{ccm}$  used power by  $20 - 100\text{V}$  or  $13.56\text{-MHz}$  processing time: 1 minute - 3 minutes [0088] When the oriented state of said polyimide film as well as Example 1 was observed, it was checked that orientation is carried out in processing time 1 minute and, and 3 minutes. In the case of this example, since the substrate 80 is not directly exposed to discharge, there is no fear of the charge up in a substrate, and since processing speed is comparatively slow, orientation treatment can be controlled more easily. It is thought from the kind of gas for discharge which was used in any [ of the above-mentioned Examples 1-3 ] case that orientation treatment was performed to the polyimide film of the substrate 80 by the same surface treatment as ashing.

[0089](Example 4) The orienting film was directly formed in the surface of the Pyrex glass board 96 which does not form the circuit pattern on condition of the following using the surface treatment device shown in drawing 21. This surface treatment device has the same composition as the example of drawing 16, and is made to discharge it directly between the glass substrates 96 on the power electrode 75 and the earth electrode 74. The gas for discharge adjusts the organic matter 99 of a fluid to the gas by which it is sent from the gas supply device 97 suitably by the control valves 100 and 101, and is made to mix at the ordinary temperature in the container 98, By making the substrate 96 surface blow off from the gas outlet 77 aslant via the passage 76 of electrode 75 inside, the polymerization film 102 of the organic matter 99 was formed in the glass substrate surface. The angle of gradient of the electrode [ as opposed to 1 mm and the substrate 96 in the gap of the electrode 75 and the substrate 96 surface ] 75 was  $\theta = 60$  degrees.

Gas used : Gaseous helium flow : It is a fluid organic matter by 20-1./ : OH-modified silicone, silicone oil, n-Deccan used power : 150W [0090]When the oriented state was similarly observed on both sides of the liquid crystal between the two substrates 96 in which the polymerization film 102 was formed, orientation of the portion 103 near the gas outlet 77 of the polymerization film 102 was not carried out, but orientation of the portion 102 far from the gas outlet 77 was carried out.

[0091](Example 5) The orienting film was directly formed in the surface of the same glass substrate 96 as Example 4 on condition of the following. It was made to discharge directly between the glass substrate 96 surface and the power electrode 105 which have been arranged on the earth electrode 74, and a transverse direction to the gas for discharge was made to blow off from the gas outlet 106 to a discharge region, as shown in drawing 22. The same thing as Example 4 was used for said gas for discharge, and the polymerization film 102 was formed in said substrate face.

Gas used : Gaseous helium flow : It is a fluid organic matter by 20-1./ : OH-modified silicone, silicone oil, n-Deccan used power : 150W [0092]As for the polymerization film 102, like Example 4, although orientation of the portion 103 near the gas outlet 106 was not carried out, orientation of the far portion 104 was carried out.

[0093](Example 6) The orienting film was directly formed in the surface of the same glass substrate 96 as Example 4 on condition of the following using the surface treatment device shown in drawing 23. This surface treatment device supplies the gas for discharge in which the organic matter 99 of the fluid was made to mix at ordinary temperature as well as Example 4 to dielectric 107 inside, Discharge was generated between the power electrode 108 inside this dielectric, and the external earth electrode 109, the gas stream including the active species of said gas by this discharge was aslant injected at the angle of 60 degrees from the gas outlet 110 to the glass substrate 96 surface, it continued all over the, and the polymerization film 111 was formed. The pre tilt angle of a liquid crystal of this polymerization film is 90 degrees.

Orientation was not carried out.

Gas used : Gaseous helium flow : It is a fluid organic matter by 20-1./ : OH-modified silicone used power : 150W [0094]Next, it was made to discharge directly between the power electrodes 113, conveying horizontally the glass substrate 96 laid on the earth electrode 112, as shown in drawing 24. Helium, nitrogen, compressed air, etc. which are often as gas for discharge used from the gas supply device 114 to the surface treatment of the improvement in wettability were supplied. As a result, on the substrate 96 whole surface, orientation of the polymerization film 111 was carried out good.

[0095](Example 7) The same experiment as Example 6 was conducted using the MIM board which provided the circuit pattern. The polymerization film by which orientation was carried out good like the example was formed in said substrate face.

[0096]As mentioned above, although the suitable example of this invention was described in detail, in the technical scope, this invention can add and carry out various modification and change in the above-mentioned example. For example, also in the surface treatment device of drawing 1 and drawing 7, cover an electrode with an insulator or a dielectric material like the example of drawing 14, and more uniform discharge is generated, and consumption of the electrode by discharge and contamination of the processed material by the substance generated by that cause can be prevented. It can use for the longitudinal direction as what is called a line type made to generate discharge on a straight line of a surface treatment device by forming the electrode of a surface treatment device in plate-like, and arranging vertically. . As [ write / in addition to the thing of the above-mentioned example / , for example in the Japanese-Patent-Application-No. No. 113204 / five to / specification by an applicant for this patent / as electrode structure of a surface treatment device ] Introduce the gas for discharge in the gas passageway formed with dielectric materials, and high frequency voltage is impressed to the electrode arranged to the exterior, In said gas passageway, gaseous discharge is generated under the pressure near the atmospheric pressure, and the thing of the structure which carries out a surface treatment using the gas active species generated by that cause can be used similarly.

[0097]

[Effect of the Invention]It comprises this invention as mentioned above.

Therefore, an effect which is indicated below is done so.

[0098]According to the surface treatment method of the substrate according to claim 1, easily the metal layer of a substrate face at and a high speed. Since it can be made to be able to oxidize, without giving a damage to other portions of this substrate, for example, electronic parts etc., and the tunic of a metallic oxide can be formed in the surface, the corrosion of the wiring formed on the substrate, an electrode, etc. can be prevented effectively, and the reliability of an electronic circuit can be raised, and a life can be lengthened.

[0099]Since according to the formation method of the multilayer interconnection board according to claim 2 the surface of the 1st metallic wiring is covered with a metallic oxide and it has corrosion resistance by using the surface treatment method according to claim 1, There is no possibility that even the 1st lower metallic wiring may be etched when etching the 2nd metallic wiring, Since it becomes unnecessary to form superfluously the interlayer insulation film formed among them thickly beyond the original insulating function and it can be made thin, the time which the membrane formation takes can be shortened, and cost can decrease, and improvement in productivity can be aimed at, and it can respond to slimming down of a substrate.

[0100]According to the surface treatment method of the substrate according to claim 3, easily the layer of the metallic oxide of a substrate face at and a high speed. Since it can return and metalize, without giving a damage to other portions of this substrate, for example, electronic parts etc., this metal oxide layer in the case of transparent electrodes, such as ITO, Desired electrical performance is securable by attaining low resistance-ization, making the thickness thin and maintaining desired transparency.

[0101]By choosing the fluid and the gas for discharge to be used suitably according to the surface treatment method according to claim 7, Into this fluid, for example, oxidation comparable as hydrogen peroxide solution, ammonia-peroxide-mixture

liquid, etc., The fluid itself which gave surface treatment capability, such as etching and washing, cheaply, or was used for surface treatments, such as washing, can be defecated easily, a reuse can be carried out cheaply, reduction of cost can be aimed at, and since handling is comparatively easy and safe, workability improves substantially. By performing separately the discharge especially to a fluid, and the surface treatment of the processed material using this fluid, Irrespective of the size and the shape, and the place of processed material, a surface treatment is performed, a sheet process and batch processing become possible if needed, a different surface treatment to processed material can be performed continuously, and miniaturization of a device and improvement in throughput are achieved. And this surface treatment method is realizable by low cost by comparatively easy composition by constituting like the surface treatment device according to claim 10.

[0102]According to the surface treatment method according to claim 14, the portion which produces gaseous discharge, and the portion which carries out the surface treatment of the processed material are provided in a separate position, Since the gas which connects these and includes gas active species is supplied to a fluid, and this can be used for processed material and a surface treatment can be carried out, The surface treatment according to a kind, environment made to discharge, etc. of the gas used for gaseous discharge is possible for shape and a size, the number that should be processed at once, etc. of a processing condition, for example, a processing purpose, and processed material, and they can adjust throughput suitably. According to the purpose and a use, a sheet process and batch processing can also be used properly, processing work, such as handling of the gas for discharge, is comparatively easy and safe, and improvement in productivity can be aimed at. And this surface treatment method is realizable by low cost by comparatively easy composition by constituting like the surface treatment device according to claim 16.

[0103]By injecting aslant a gas stream including gas active species to a substrate face according to the orienting film formation method of the liquid crystal panel according to claim 19, Since orientation treatment is possible for the synthetic resin coating of a substrate face in non-contact, or an orienting film can be directly formed in a substrate face according to the method according to claim 22, There is no possibility of damaging an orienting film like before or exfoliating, the yield improves, and since [ that processing time is short and ] the sheet process is possible, productivity can improve substantially and reduction of cost can be aimed at.

[0104]The surface treatment method and device by this invention, Since decompression environment is not needed in a gap to mention above, can miniaturize the composition of the whole device easily, and. Since gaseous discharge is generated under the pressure near the atmospheric pressure and there are little electron and ion as compared with an excitation kind, the damage given to processed material can be lessened, and at high speed, since a surface treatment can be carried out, cost reduction can be planned.

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A surface treatment method of a substrate producing gaseous discharge in gas which contains oxygen at least under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood, exposing a metal layer formed in a substrate to active species of said gas generated by said discharge, and oxidizing the surface of said metal layer to it.

[Claim 2]By covering with an insulator layer the 1st metallic wiring formed on a substrate, and etching a metal membrane formed on said insulator layer, It is a formation method of a multilayer interconnection board which forms the 2nd metallic wiring in a desired pattern, A formation method of a multilayer interconnection board including a process which produces gaseous discharge in gas which contains oxygen at least under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood, and exposes said 1st metallic wiring to active species of said gas generated by said discharge before forming said insulator layer.

[Claim 3]A surface treatment method of a substrate producing gaseous discharge in gas which contains hydrogen or an organic matter at least under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood, exposing a layer of a metallic oxide formed in a substrate to active species of said gas generated by said discharge, and making it return said metal oxide layer.

[Claim 4]A surface treatment method of the substrate according to claim 3, wherein said gas contains a steam further.

[Claim 5]A surface treatment method of the substrate according to claim 3 or 4 applying an organic matter to the surface of said substrate beforehand.

[Claim 6]A surface treatment method of the substrate according to claim 3 or 4 adding an organic matter made to evaporate in said gas.

[Claim 7]A surface treatment method producing gaseous discharge in predetermined gas under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood in near the surface of a fluid.

[Claim 8]The surface treatment method according to claim 7 carrying out the surface treatment of the processed material using said fluid after producing said gaseous discharge.

[Claim 9]The surface treatment method according to claim 8 making said fluid immerse said processed material.

[Claim 10]A surface treatment device comprising:

A liquid container.

A means to produce gaseous discharge in predetermined gas under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood in near the oil level in said container.

A means for supplying said predetermined gas near the oil level in said container.

[Claim 11]The surface treatment device according to claim 10 having further a means to make circulate through said fluid and to defecate from said container.

[Claim 12]The surface treatment device according to claim 10 or 11, wherein processed material is immersed into a fluid of said container.

[Claim 13]The surface treatment device according to claim 10 or 11 having further a means for supplying said fluid in said container to processed material.

[Claim 14]A surface treatment method producing gaseous discharge in predetermined gas under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood, supplying into a fluid gas including active species of said gas generated by said gaseous discharge, and carrying out the surface treatment of the processed material using said fluid.

[Claim 15]The surface treatment method according to claim 14 making said processed material immersed into said fluid.

[Claim 16]A surface treatment device comprising:

A liquid container.

A means to generate gaseous discharge in predetermined gas under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood.

A means to supply gas including active species of said gas generated by said gaseous

discharge into a fluid of said container.

[Claim 17]The surface treatment device according to claim 16, wherein processed material is immersed into a fluid of said container.

[Claim 18]The surface place device according to claim 16 having further a means for supplying a fluid in said container to processed material.

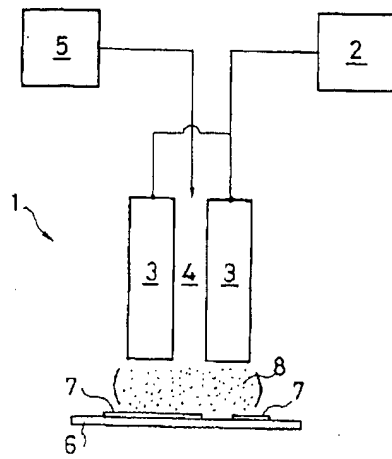
[Claim 19]Are a method for forming an orienting film in a substrate face of a liquid crystal panel, and gaseous discharge is produced in predetermined gas under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood, An orienting film formation method of a liquid crystal panel exposing said active species to said substrate face by turning to said substrate face a gas stream including active species of said gas generated by said discharge, and injecting it aslant according to an orientation direction which it is going to give.

[Claim 20]An orienting film formation method of the liquid crystal panel according to claim 19 forming synthetic resin membrane in said substrate face beforehand, and exposing said active species to said synthetic resin membrane.

[Claim 21]After containing an organic matter of a fluid in said predetermined gas at ordinary temperature and forming a tunic in said substrate face with said active species, An orienting film formation method of the liquid crystal panel according to claim 19 producing the 2nd gaseous discharge under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood, and exposing the 2nd gas active species generated by that cause to a film formation side of said substrate.

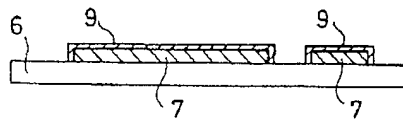
[Claim 22]Are a method for forming an orienting film in a substrate face of a liquid crystal panel, and gaseous discharge is produced under atmospheric pressure or a pressure of the neighborhood, An orienting film formation method of a liquid crystal panel forming a tunic in said substrate face with active species of said gas which injects to an orientation direction which is going to give predetermined gas containing an organic matter of a fluid towards said substrate face exposed to said discharge at ordinary temperature, and is generated by said discharge.

[Drawing 1]

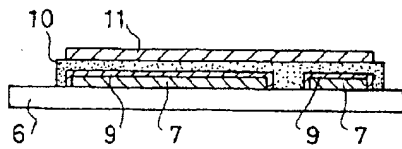


[Drawing 2]

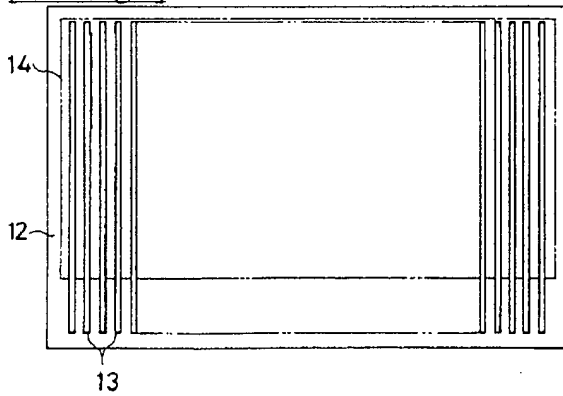
(A)



(B)

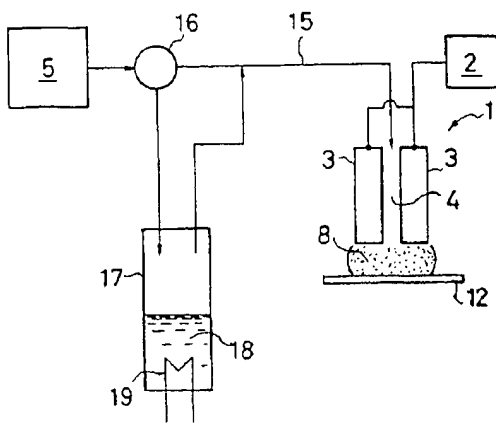


[Drawing 3]

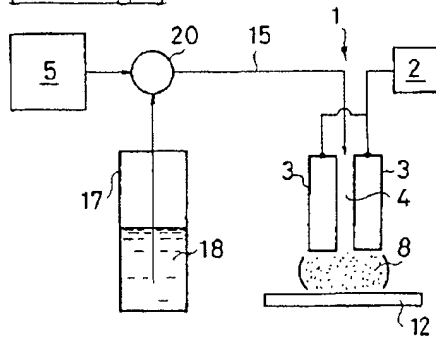


[Drawing 4]

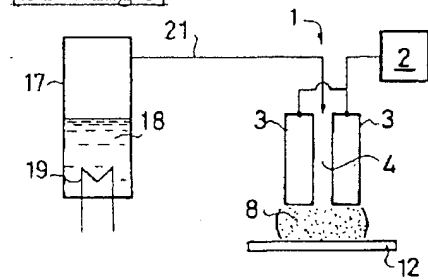




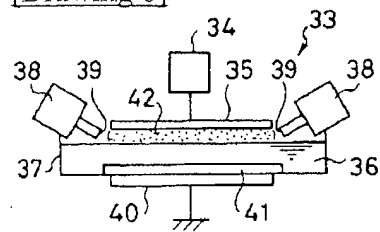
[Drawing 5]



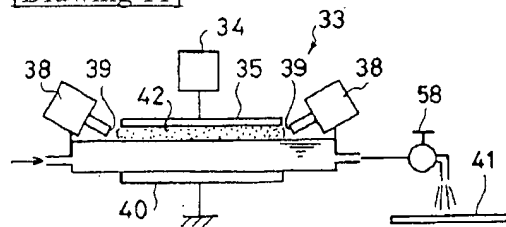
[Drawing 6]



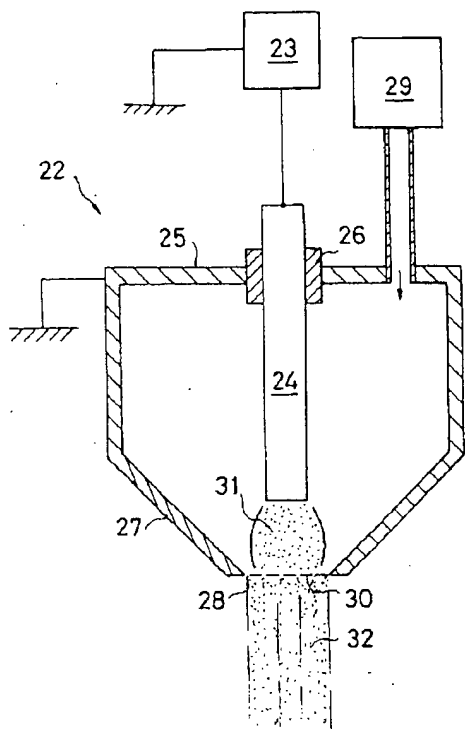
[Drawing 8]



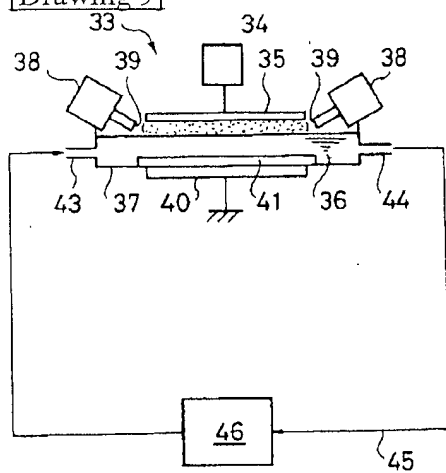
[Drawing 11]



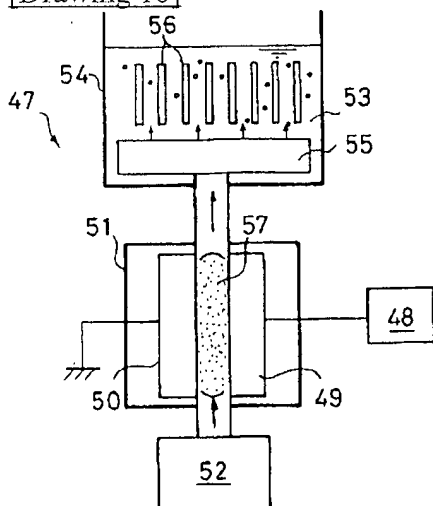
[Drawing 7]



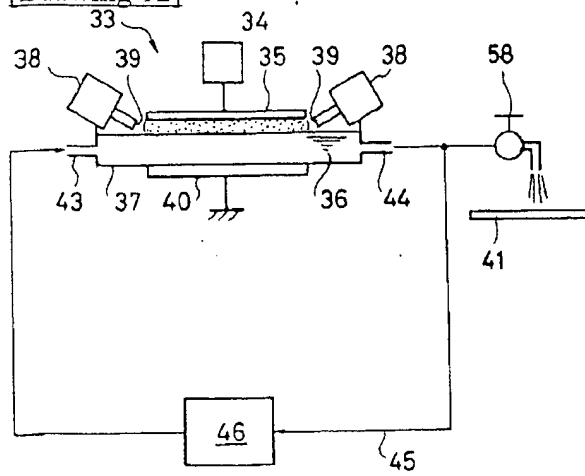
[Drawing 9]



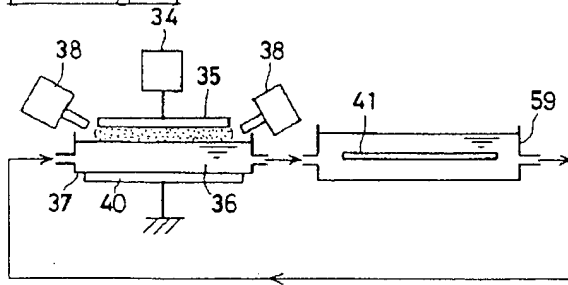
[Drawing 10]



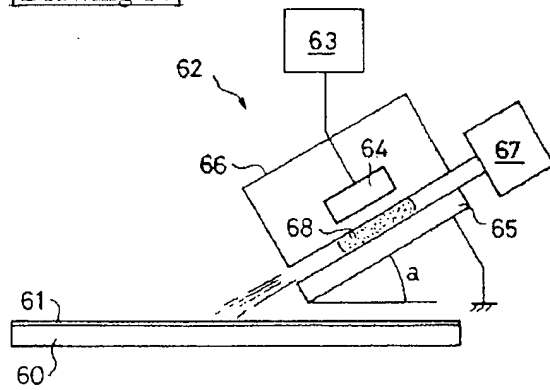
[Drawing 12]



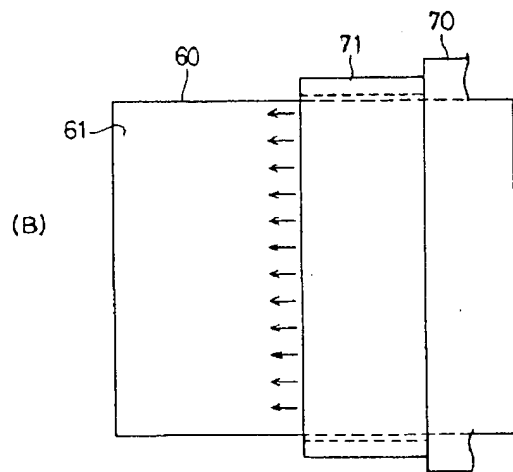
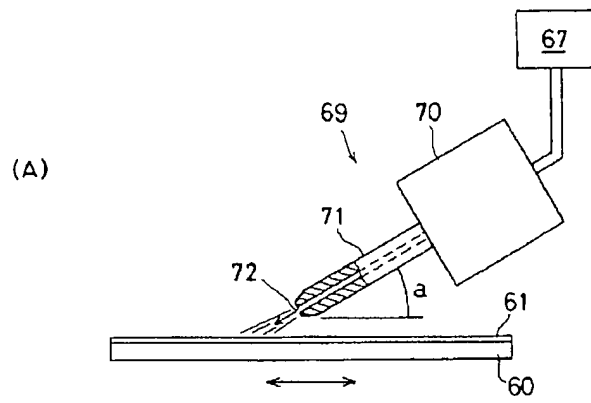
[Drawing 13]



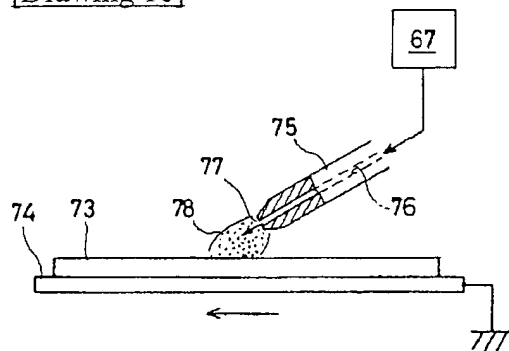
[Drawing 14]



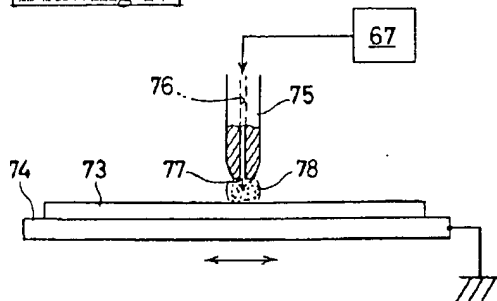
[Drawing 15]



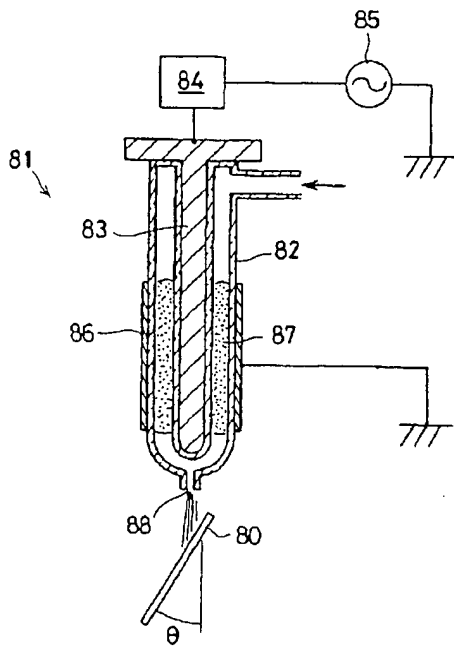
[Drawing 16]



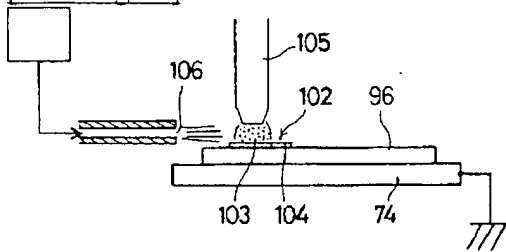
[Drawing 17]



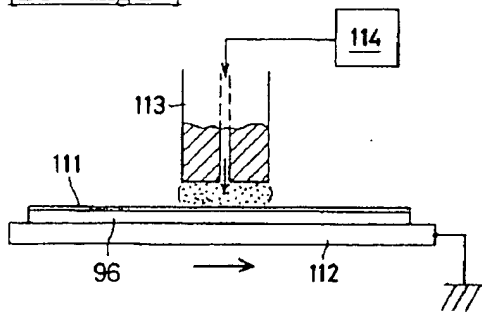
[Drawing 18]



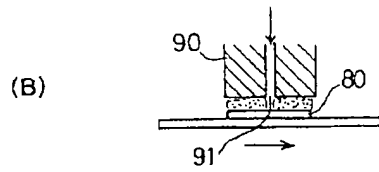
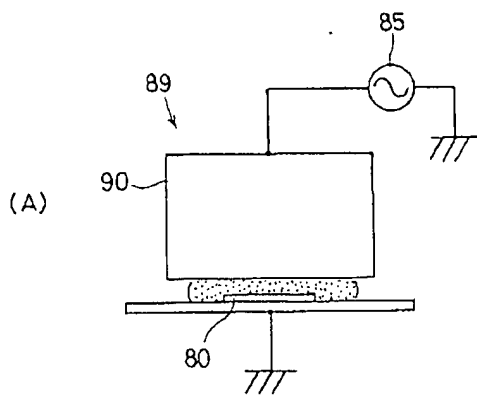
[Drawing 22]



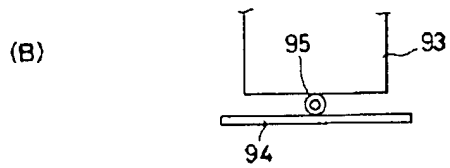
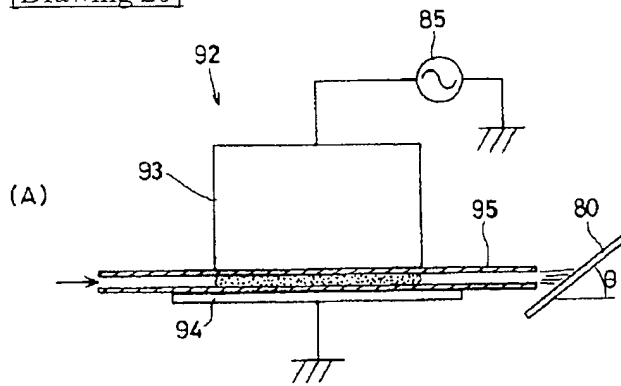
[Drawing 24]



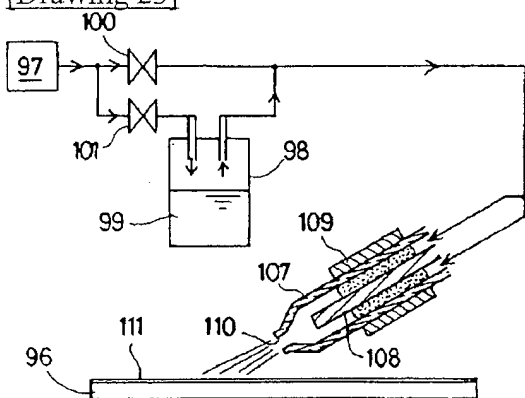
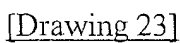
[Drawing 19]



[Drawing 20]



[Drawing 21]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-78529

(43) 公開日 平成8年(1996)3月22日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/768				
G 0 2 F 1/1332	5 0 0			
	1/1343			
H 0 1 L 21/314		2		
H 0 1 L 21/ 90 L				
審査請求 未請求 請求項の数22 F D (全 19 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-97470

(22) 出願日 平成7年(1995)3月31日

(31) 優先権主張番号 特願平6-173115

(32) 優先日 平6(1994)7月4日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 森 義明

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 宮川 拓也

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 高橋 克弘

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 梅田 明彦

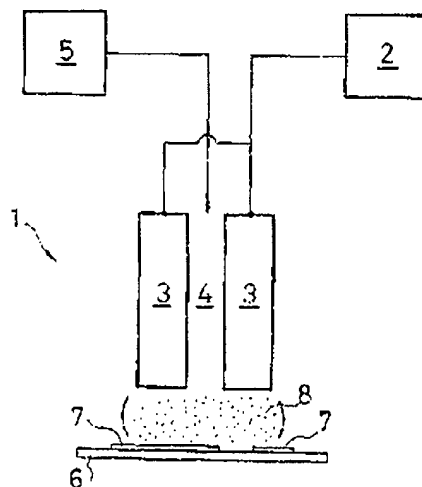
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理方法及びその装置、基板の表面処理方法、多層配線基板の形成方法、並びに液晶パネルの配向膜形成方法

(57) 【要約】

【構成】 大気圧またはその近傍の圧力下で少なくとも酸素を含む放電用ガス中に気体放電を生じさせ、該放電により生成されるガス活性種によって基板6上の金属膜7表面に金属酸化膜9を形成する。放電用ガスが少なくとも水素または有機物を含む場合は、ガス活性種に基板11表面の透明電極などの金属酸化膜13を曝露させて還元する。また、液体表面での気体放電させることにより、該液体自体を表面処理し、又はその液体を用いて基板等を表面処理する。また、気体放電によるガス活性種を斜め方向に当てて、液晶パネル用ガラス基板に配向膜を形成する。

【効果】 基板上の配線や電極等の腐食を有効に防止できる。透明電極の透明度を維持しつつ、低抵抗化を図ることができる。気体放電に曝露させた液体に酸化等の表面処理能力を付与できる。液晶パネル用ガラス基板表面に非接触で配向膜が形成される。





1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 大気圧またはその近傍の圧力下で少なくとも酸素を含むガス中に気体放電を生じさせ、前記放電により生成される前記ガスの活性種に、基板に形成された金属層を曝露させ、前記金属層の表面を酸化させることを特徴とする基板の表面処理方法。

【請求項 2】 基板上に形成された第 1 の金属配線を絶縁膜で被覆し、前記絶縁膜の上に形成した金属膜をエッチングすることによって、第 2 の金属配線を所望のパターンに形成する多層配線基板の形成方法であって、

前記絶縁膜を形成する前に、大気圧またはその近傍の圧力下で少なくとも酸素を含むガス中に気体放電を生じさせ、前記放電により生成される前記ガスの活性種に前記第 1 の金属配線を曝露させる工程を含むことを特徴とする多層配線基板の形成方法。

【請求項 3】 大気圧またはその近傍の圧力下で少なくとも水素または有機物を含むガス中に気体放電を生じさせ、前記放電により生成される前記ガスの活性種に、基板に形成された金属酸化物の層を曝露させ、前記金属酸化物層を還元させることを特徴とする基板の表面処理方法。

【請求項 4】 前記ガスが水蒸気を更に含むことを特徴とする請求項 3 記載の基板の表面処理方法。

【請求項 5】 前記基板の表面に予め有機物を塗布することを特徴とする請求項 3 または請求項 4 記載の基板の表面処理方法。

【請求項 6】 前記ガス中に気化させた有機物を加えることを特徴とする請求項 3 または請求項 4 記載の基板の表面処理方法。

【請求項 7】 液体の表面付近において大気圧またはその近傍の圧力下で所定のガス中に気体放電を生じさせることを特徴とする表面処理方法。

【請求項 8】 前記気体放電を生じさせた後の前記液体を用いて被処理材を表面処理することを特徴とする請求項 7 記載の表面処理方法。

【請求項 9】 前記被処理材を前記液体に浸漬させることを特徴とする請求項 8 記載の表面処理方法。

【請求項 10】 液体容器と、前記容器内の液面付近において大気圧またはその近傍の圧力下で所定のガス中に気体放電を生じさせる手段と、前記容器内の液面付近に前記所定のガスを供給するための手段とからなることを特徴とする表面処理装置。

【請求項 11】 前記容器から前記液体を循環させて清浄化する手段を更に有することを特徴とする請求項 10 に記載の表面処理装置。

【請求項 12】 前記容器の液体中に被処理材が浸漬されることを特徴とする請求項 10 又は請求項 11 記載の表面処理装置。

【請求項 13】 前記容器内の前記液体を被処理材に供給するための手段を更に有することを特徴とする請求項

2

10 又は請求項 11 記載の表面処理装置。

【請求項 14】 大気圧またはその近傍の圧力下で所定のガス中に気体放電を生じさせ、前記気体放電により生成される前記ガスの活性種を含むガスを液体中に供給し、前記液体を用いて被処理材を表面処理することを特徴とする表面処理方法。

【請求項 15】 前記液体中に前記被処理材を浸漬させることを特徴とする請求項 14 記載の表面処理方法。

【請求項 16】 液体容器と、大気圧またはその近傍の圧力下で所定のガス中に気体放電を発生させる手段と、前記気体放電により生成された前記ガスの活性種を含むガスを前記容器の液体中に供給する手段とからなることを特徴とする表面処理装置。

【請求項 17】 前記容器の液体中に被処理材が浸漬されることを特徴とする請求項 16 記載の表面処理装置。

【請求項 18】 前記容器内の液体を被処理材に配給するための手段を更に有することを特徴とする請求項 16 記載の表面処理装置。

【請求項 19】 液晶パネルの基板表面に配向膜を形成するための方法であって、

大気圧又はその近傍の圧力下で所定のガス中に気体放電を生じさせ、前記放電により生成される前記ガスの活性種を含むガス流を前記基板表面に向けて、付与しようとする配向方向に合せて斜めに噴射することにより、前記活性種を前記基板表面に曝露させることを特徴とする液晶パネルの配向膜形成方法。

【請求項 20】 前記基板表面に合成樹脂膜が予め形成されており、前記合成樹脂膜に前記活性種を曝露させることを特徴とする請求項 19 記載の液晶パネルの配向膜形成方法。

【請求項 21】 前記所定のガスに常温で液体の有機物が含まれており、前記活性種により前記基板表面に被膜を形成した後、大気圧又はその近傍の圧力下で第 2 の気体放電を生じさせ、それにより生成される第 2 のガス活性種を前記基板の被膜形成面に曝露させることを特徴とする請求項 19 記載の液晶パネルの配向膜形成方法。

【請求項 22】 液晶パネルの基板表面に配向膜を形成するための方法であって、

大気圧又はその近傍の圧力下で気体放電を生じさせ、常温で液体の有機物を含む所定のガスを、前記放電に曝露される前記基板表面に向けて付与しようとする配向方向に噴射し、前記放電により生成される前記ガスの活性種により前記基板表面に被膜を形成することを特徴とする液晶パネルの配向膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、被処理材の表面を酸化・還元したり、有機物・無機物の除去又は洗浄、その他様々な表面処理するための技術に関し、特に 10 等の半導体部品や回路基板、液晶基板等の表面や該表面に形成

された配線、電極などを表面処理する方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より半導体装置の製造分野では、様々な表面処理技術が使用されている。例えば、はんだ付けに使用したフラックス残渣のような有機物を除去する場合には、有機溶剤によるウェット洗浄法や、有機物にオゾン・紫外線などを照射して化学反応を生じさせることにより除去するドライ洗浄法がある。ウェット法の場合には、洗浄剤が電子部品などに影響を与える虞があり、ドライ法では特に分子量の大きい有機物の除去能力が低く、十分な洗浄効果を期待できない。そこで、最近では、真空中で発生させたプラズマを用いて表面処理する方法が開発されている。

【0003】例えば、特開昭58-147143号公報には、減圧環境下でマイクロ波放電により活性化させた酸素ガスを用いてリードフレームの表面を処理し、樹脂との密着性を向上させる方法が開示され、特開平4-116837号公報では、プラズマエッチング装置に1〜10 Torrの水素ガスを導入しかつ放電して酸化物を除去する方法が示され、特開平5-160170号公報では、減圧した処理室内で電極に高周波電圧を印加することにより、アルゴン酸素プラズマまたは水素還元プラズマを発生させてリードフレームをエッチングする方法が記載されている。

【0004】ところが、真空または減圧環境下でプラズマ放電を発生させる場合には、真空チャンバや真空ポンプなどの特別な設備が必要で、装置全体が大型化・複雑化し、高価である。また、放電時にチャンバ内を減圧させかつ維持する必要があるため、処理自体に長時間を要し、作業が面倒な割に処理能力が低いので生産性が低下する。更に、真空中または減圧下のプラズマ放電では、励起種に比して電子及びイオンが多いために、熱的または電氣的ダメージを与える虞があり、処理すべき部分以外の部分にも大きなダメージや影響を与えることになる。

【0005】これに対し、最近では、希ガスと僅かな反応ガスとを大気圧下で用いてプラズマを発生させることにより、アッシング、エッチング等の様々な表面処理を行う方法が提案されている。これらは、多くの場合に高周波電極と被処理材との間で直接放電を発生させるものであるが、例えば、特開平4-334543号公報には、管内部でプラズマを発生させて、該管の内面や管内を通過する被処理物を処理する方法が開示され、また、特開平3-219082号公報に記載される表面処理装置のように、電源電極と接地電極間で放電させ、そのプラズマ活性種を被処理材に噴射して成膜などする方法も知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】近年、半導体装置に対

する高性能化及び小型化の要請に従い、多層配線を用いたIC部品や回路基板が多く使用されている。基板に多層配線を形成する場合、まずホトリソグラフィ技術を用いてアルミニウムなどの金属配線を基板上にパターンニングして形成し、その上に $\text{SiO}_2$ などの絶縁膜を被覆する。この絶縁膜の上に第2の配線となる金属層を成膜し、該金属層を同じくホトリソグラフィ技術を用いてエッチングすることによって所望の配線パターンに形成する。ところが、 $\text{SiO}_2$ 膜にはピンホールが発生し易いため、その上に形成された金属層をパターンニングする際に、その下側の金属配線まで同時にエッチングされてしまう虞があった。そのため、一般に $\text{SiO}_2$ 膜を絶縁層とし必要な膜厚以上に分厚く形成する方法が採用されている。しかしながら、 $\text{SiO}_2$ 膜の成膜に多大な時間及び手間を要し、かつコストが増大して生産性が低下すると共に、基板自体が非常に厚くなって、基板や電子部品の小型化・薄型化の要請に反するという問題があった。

【0007】また、液晶表示装置(LCD)には、一般にITOなどからなる透明電極を用いたガラス基板が使用されている。特にワープロ、パソコンなどに用いられる液晶表示素子の場合には、駆動時に比較的大きな電流が流れるので、透明電極の配線抵抗が低いことが要求される。このため、従来より透明電極の膜厚を厚くする方法が採用されているが、ITO電極は通常真空成膜法などによって形成されるため、その成膜時間が長く、コストが高くなるだけでなく、厚くすればするほど透明度が低下して、液晶表示機能自体に影響を及ぼすという問題があった。

【0008】これらの問題点に対し、本発明者は、予め下層の金属配線の表面を酸化物で被覆しておけば、仮にその上に形成される $\text{SiO}_2$ 膜にピンホールが存在する場合でも、上層の金属配線をパターンニングすることにより下層の金属配線までエッチングされることが無い点に着目した。更に、基板表面に露出する金属配線や電極であっても、その表面を金属酸化物で被覆すれば、様々な汚染に対して耐食性をもたせることができ、配線等の信頼性が向上し、かつ寿命を長くすることができる。また、本発明者は、ITO電極が金属酸化物であることから、これを還元して金属化することによって、透明電極の膜厚を必要以上に厚くすることなく所望の低抵抗化を達成し得る点に着目した。しかしながら、いずれの場合にも、上述した従来の表面処理技術では実際上様々な困難があった。

【0009】更に、液晶表示装置の製造においては、従来液晶パネル表面に配向膜を形成するために、従来、液晶パネルの配向膜形成方法としては、例えばポリイミドなどの電気絶縁性を有する耐熱性合成樹脂被膜を基板に形成し、この表面を、布を巻いたローラで一方向に擦る、即ちラビング処理することによって配向付与する方法が採用されている。しかしながら、このように物理的

に接する方法では、合成樹脂被膜が基板から剥離したり、ローラに巻き付けた布や被膜表面に付着しているダストなどのために被膜表面が損傷するなどの問題があった。また、配向性の均一性が重要であるが、従来方法では、配向膜の角度、液晶分子の傾きは経験や試行錯誤に頼る面が大きく、また實際上そのバラツキも大きく、ラビング処理した時点でその結果について良否を判断することができない。更に、配向膜の角度を制御することは不可能であった。

【0010】そこで、本発明の基板の表面処理方法は、上述した従来の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、基板の表面に形成されている金属配線や電極を、熱的または電氣的ダメージを与えることなく、容易に表面処理することにより、必要に応じて耐食性を付与して配線の信頼性を向上させ、又は低抵抗化を図ることができ、しかも、そのために真空や減圧のための特別な設備を必要とせず、装置全体を簡単に構成しかつ小型化することができると共に、被処理材を安全にかつ局所的に処理をすることができ、低コストで処理能力が高い表面処理方法を提供することにある。

【0011】更に、本発明の目的は、かかる表面処理方法を利用して、層間絶縁膜を必要以上に厚くすることなく基板の薄型化を達成でき、容易にかつ低コストで信頼性の高い多層配線基板を形成し得る方法を提供することにある。

【0012】また、本発明の別の目的は、真空や減圧のための特別な設備を必要しない比較的に簡単な構成により、酸化・還元だけでなく、エッチング、有機物・無機物の除去、洗浄等の様々な表面処理を容易にかつ低コストで効果的に行うことができ、また必要に応じて枚層処理又はパッチ処理も可能な表面処理方法、およびそれを実現するための装置を提供することにある。

【0013】本発明の更に別の目的は、特に液晶表示装置の製造において、非接触処理により合成樹脂被膜の表面を損傷したり剥離させることがなく、かつ均一な配向付与を可能にする液晶パネルの配向膜形成方法を提供することにある。また本発明の目的は、液晶パネルの基板表面に配向膜を直接形成することができる方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述した目的を達成するためのものであり、以下にその内容を図面に示した実施例を用いて説明する。

【0015】請求項1記載の基板の表面処理方法は、大気圧またはその近傍の圧力下で少なくとも酸素を含むガス中に気体放電を生じさせ、該放電により生成されるガス活性種に基板表面に形成されている金属膜を曝露させ、それによって該金属膜の表面を酸化させることを特徴とする。

【0016】請求項2記載の多層配線基板の形成方法

は、基板表面に形成された第1の金属配線を、その上に形成した絶縁膜により被覆し、該絶縁膜の上に金属膜を形成しかつこれをエッチングすることによって、第2の金属配線をパターンニングする工程において、第1の金属配線上に絶縁膜を形成する前に、大気圧またはその近傍の圧力下でガス中に気体放電を生じさせ、該放電により生成されるガス活性種に第1の金属配線を曝露させることを特徴とする。

【0017】請求項3記載の基板の表面処理方法は、大気圧またはその近傍の圧力下で少なくとも水素または有機物を含むガス中に気体放電を生じさせ、該放電により生成されるガス活性種に、基板表面に形成された金属酸化物の層を曝露させ、それによって該金属酸化物層を還元することを特徴とする。

【0018】請求項4記載の表面処理方法は、上述した請求項3の特徴点に加え、気体放電を発生させるガスに水蒸気が更に含まれていることを特徴とする。また、請求項5記載の基板の表面処理方法は、基板表面に予め有機物が塗布されていることを特徴とし、これに対し、請求項6記載の基板の表面処理方法は、気体放電を生じさせるガス中に気化させた有機物を加えるようにしたことを特徴とする。

【0019】請求項7記載の表面処理方法は、液体の表面付近において、大気圧またはその近傍の圧力下で所定のガス中に気体放電を生じさせることを特徴とする。請求項8記載の方法は、上述した請求項7の特徴点に加え、気体放電を生じさせた後の液体を用いて被処理材を表面処理し、更に請求項9記載の方法は、被処理材を液体中に浸漬させることを特徴とする。

【0020】請求項10記載の表面処理装置は、液体の容器と、該容器の液面付近において、大気圧またはその近傍の圧力下で所定のガス中に気体放電を発生させる手段と、該所定のガスを容器の液面付近に供給するための手段とからなることを特徴とする。請求項11記載の装置は、上述した請求項10の特徴点に加え、前記液体を容器から循環させて清浄化する手段を更に有することを特徴とする。請求項12記載の装置は、容器の液体中に被処理材が浸漬され、または、請求項13記載の装置は、容器内の液体を被処理材に向けて配給するための手段を有することを特徴とする。

【0021】また、請求項14記載の表面処理方法は、大気圧またはその近傍の圧力下で所定のガス中に気体放電を生じさせ、該気体放電により生成されるガス活性種を含むガスを液体中に供給し、この液体を用いて被処理材を表面処理することを特徴とする。請求項15記載の方法は、上述した請求項10の特徴点に加え、前記液体中に被処理材を浸漬させることを特徴とする。

【0022】請求項16記載の表面処理装置は、液体の容器と、大気圧またはその近傍の圧力下で所定のガス中に気体放電を発生させる手段と、この放電により生成さ

れたガス活性種を含むガスを前記容器の液体中に供給する手段とからなることを特徴とする。請求項17記載の装置は、上述した請求項16の特徴点に加え、容器の液体中に被処理材が浸漬され、または、請求項18記載の装置は、容器内の液体を被処理材に向けて配給するための手段を有することを特徴とする。

【0023】請求項19記載の液晶パネルの配向膜形成方法は、大気圧又はその近傍の圧力下で所定のガス中に気体放電を生じさせ、この放電により生成されるガス活性種を含むガス流を、液晶パネルの基板表面に向けて、付与しようとする配向方向に合せて斜めに噴射することにより、ガス活性種を該基板表面に曝露させることを特徴とする。請求項20記載の方法は、上述した請求項19の特徴点に加え、液晶パネルの基板表面に、配向膜となる合成樹脂被膜が予め形成されており、該合成樹脂被膜にガス活性種を曝露させることを特徴とする。他方、請求項21記載の方法は、所定のガスに高温で液体の有機物が含まれ、その活性種により基板表面に被膜を形成した後、大気圧又はその近傍の圧力下で第2の気体放電を生じさせ、それにより生成される第2のガス活性種を基板の被膜形成面に曝露させることを特徴とする。

【0024】請求項22記載の液晶パネルの配向膜形成方法は、大気圧又はその近傍の圧力下で気体放電を生じさせ、高温で液体の有機物を含む所定のガスを、該放電に曝露される液晶パネルの基板表面に向けて付与しようとする配向方向に噴射し、該放電により生成されるガスの活性種により該基板表面に被膜を形成することを特徴とする。

【0025】

【作用】従って、請求項1記載の基板の表面処理方法によれば、比較的簡単な構成により大気圧近傍の圧力下で気体放電を発生させることによって、酸素ラジカル、オゾンなどの酸素活性種が生成され、その作用により基板表面の金属層を酸化させて、その表面を金属酸化物で被覆することができる。

【0026】請求項2記載の多層配線基板の形成方法によれば、請求項1記載の表面処理方法を利用し、第1の金属配線の表面を金属酸化物で被覆することによって、その上に形成される絶縁膜にピンホールが生じている場合でも、第2の金属配線をパターンニングする際に、第1の金属配線までもエッチングされないようにすることができる。

【0027】請求項3記載の基板の表面処理方法によれば、請求項1記載の表面処理方法と同様の比較的簡単な構成により大気圧近傍の圧力下で気体放電を発生させることによって、酸素ラジカルが生成され、または有機物が解離、電離、励起して有機物、炭素、酸素のイオン励起種等の活性種が生成され、それらの作用により基板表面の金属酸化物層を還元して、金属化するすることができる。

【0028】更に請求項4記載の基板の表面処理方法によれば、気体放電を生じさせるガス中に水蒸気を含ませることによって、ガス活性種による還元処理の速度を早めることができる。また、請求項5記載の基板の表面処理方法によれば、基板表面に有機物を塗布しておくことによって、気体放電による有機物の解離、電離、励起を効果的に行わせることができ、請求項6記載の方法によれば、酸化した有機物を気体放電の発生領域に供給することによって、同様にその解離、電離、励起が促進されて、還元処理の効果を高めることができる。

【0029】請求項7記載の表面処理方法によれば、大気圧近傍の圧力下で気体放電により生成された活性種を含むガスの作用により、液体の表面を処理し、または前記ガスが液体中に混入して、該液体自体に表面処理能力を付与することができる。更に請求項8記載の方法によれば、液体に付与された表面処理能力によって、放電の発生位置と無関係に被処理材を、熱的または電気的ダメージを与えることなく表面処理することができ、請求項9記載の方法によれば、前記液体により被処理材を直接表面処理することができる。

【0030】請求項10記載の表面処理装置によれば、請求項7記載の方法を實現することができ、大気圧近傍の圧力下で発生させたプラズマにより生成されたガス活性種を容器内の液体に作用させて、該液体自体を処理し、または該液体を介して被処理材を表面処理することができる。更に請求項11記載の装置によれば、表面処理によって液体中に生じる不純物イオンやダストなどを除去して、液体の清浄度を高く維持することができる。また、請求項12記載の装置によれば、かかる液体内で被処理材を直接表面処理することができ、請求項13記載の装置によれば、かかる液体を生成するための気体放電の発生位置とは別の位置で被処理材を表面処理することができる。

【0031】請求項14記載の表面処理方法によれば、気体放電により発生したガス活性種を含むガスを導入した液体を用いることによって、その作用により被処理材を表面処理することができ、しかも被処理材を気体放電の発生位置とは別の位置に用意することができるので、被処理材の形状・寸法や個数、気体放電を発生させる環境、その他の処理条件に対応して、処理能力を適宜に調整することができる。更に請求項15記載の方法によれば、前記液体により被処理材を直接表面処理することができる。

【0032】請求項16記載の表面処理装置によれば、請求項14記載の方法を實現することができ、液体の容器と気体放電発生手段とを別個に設け、それらをガス供給手段により接続することによって、被処理材の大きさ、寸法・形状や他の様々な条件または必要に応じて、液体中に供給されるガス活性種の種類・量を制御し、供給方法を適宜に変更したり、液体容器の大きさや形状を

変更することができる。更に請求項17記載の装置によれば、かかる液体内で被処理材を直接表面処理することができ、請求項18記載の装置によれば、被処理材を所望の位置で表面処理することができる。

【0033】また、請求項19に記載の液晶パネルの配向膜形成方法によれば、基板表面に対して斜めにガス活性種を作用させることによって、ガス流の向きに合わせて基板表面に非接触で配向膜を形成することができる。また請求項20記載の方法によれば、基板表面の合成樹脂被膜をガス流の向きに配向させることができ、請求項21記載の方法によれば、基板表面に有機物を重合させて、所望の配向膜を直接形成することができる。

【0034】請求項22記載の液晶パネルの配向膜形成方法によれば、大気圧下のプラズマを用いて比較的簡単に、基板表面に有機物を重合させて合成樹脂被膜を形成し、かつこれを非接触で所望の向きに配向させることができる。

【0035】

【実施例】以下、本発明の好適実施例を添付の図面について詳しく説明する。図1には、本発明による基板の表面処理方法に使用するための装置が概略的に示されている。表面処理装置1は、電源2に接続されかつ所定の間隔をもって対向するように垂直に配置された一対の電極3を備える。前記両電極間に画定される空間4には、ガス供給装置5から放電用のガスが供給される。両電極3のすぐ下側には、所望の表面処理を行なうための基板6が水平に配置されている。基板6の上面には、アルミニウムからなる金属配線7が形成されている。

【0036】ガス供給装置5から放電用ガスを空間4に供給し、両電極3先端と基板6との間及びその近傍の雰囲気の前記放電用ガスで置換する。電源2から電極3に所定の電圧を印加すると、両電極3と基板6との間で気体放電が発生する。この放電領域8には、プラズマによる前記放電用ガスの解離、電離、励起などの種々の反応が存在する。前記放電は、基板6上面に形成されているアルミニウムの金属配線7との間で特に強く発生する。

【0037】本実施例では、前記放電用ガスにヘリウムと酸素との混合ガスを使用する。これにより、放電領域8には酸素のイオン、励起種などの活性種が生成される。これらの活性種に曝露されることによって金属配線7の表面が酸化され、図2Aに示すような薄い金属酸化物の膜9が形成される。

【0038】一般に、ヘリウムなどの希ガスを大気圧またはその近傍の圧力下で用いて高周波数の電圧を印加すると、気体放電が発生させ易くかつその放電が均一になり、曝露される被処理材に与えるダメージを少なくすることができる。また、放電用ガスとして、圧縮空気、窒素と酸素との混合ガスを使用しても、同様に金属配線を酸化処理することができる。また、ヘリウムはガス自体が高価なため、製造コストが増大するので、放電開始時

のみヘリウムやアルゴンなどの希ガスを使用し、放電発生後は圧縮空気などの適当な安価なガスに変更することもできる。

【0039】また、温度条件については、室温での処理も可能であり、それによって基板の素子等に熱的ダメージ等の不具合を生じさせることはない。但し、当然のことながら、酸化速度を上げるためだけであれば、基板を加熱した方がよいことは言うまでもない。

【0040】このようにして、金属配線7の表面を金属酸化膜9で被覆した基板6は、図2Bに示されるように、金属配線7の上に例えばSiO<sub>2</sub>からなる絶縁膜10を所定の厚さに形成する。次に、絶縁膜10の上に例えばアルミニウムの金属膜11を被覆させ、従来と同様にホトリソグラフィ技術を用いてエッチングすることによって、第2層の金属配線を所望の配線パターンに形成する。本発明によれば、上述したように下層の金属配線の表面を酸化させて金属酸化物で被覆したので、層間絶縁膜を電気的絶縁に必要な膜厚以上に厚く形成しなくても、ピンホールの有無に拘らず、上層の金属配線をエッチングする際に下層の金属配線がエッチングされる虞はない。このようにして、基板6の上に2段の多層配線を形成することができ、更に上述した工程を繰り返すことによって、第3層、第4層の多層配線を形成することができる。

【0041】本実施例では、基板6上に形成される金属配線7をアルミニウムとしたが、銅などの他の金属またはITOなどからなる配線についても、同様に適用することができる。また、本実施例のような多層構造の配線でなくても、基板表面に露出する金属配線や電極を上述したように表面処理することによって、耐食性を与えることができるので、汚染などに対しても信頼性が向上し、また寿命を長くすることができる。

【0042】図3には、本発明による基板の表面処理方法を適用するためのガラス基板12が示されている。ガラス基板12は、液晶表示装置に使用するためのものであり、その表面には例えばITOからなる多数の透明電極13が形成されている。この実施例では、上述した実施例と同様に図1に示す表面処理装置を使用し、放電用ガスとして少なくとも水素または有機物を含むガスを供給して、電極3とガラス基板12との間で気体放電を発生させる。このようにしてプラズマを作ることにより、放電用ガスが水素を含む場合には、水素のイオン、励起種などの活性種が生成され、有機物を含むガスの場合には、該有機物が解離、電離、励起して生成する有機物、炭素、水素のイオン励起種などの活性種が生成される。これらの活性種を、例えばガラス基板12の上にマスクなどの手段を配置することによって、表示領域14以外の透明電極13の部分にのみ曝露させる。

【0043】上述したように、透明電極13は、ITOなどの金属の酸化物で形成されているので、前記活性種

の作用により還元されて金属化する。これにより、透明電極13の電気的抵抗を小さくすることができる。従って、従来のように膜厚を必要以上に厚く形成しなくても、液晶表示装置に使用するために良好な透明度を維持しつつ、電極として必要な電気的性能を確保することができる。

【0044】また、活性種を生成するための前記有機物は、必ずしも放電用ガスに含ませる必要がない。別の実施例では、ガラス基板12の表面に予め塗布しておくことができる。この場合には、電極3とガラス基板12との間の放電領域において、プラズマによりガスが解離、電離、励起してエネルギー状態が高くなるので、塗布された前記有機物が、一部は蒸発しかつ放電に晒されて解離、電離、励起し、上述したと同様に活性種を生成する。また、前記有機物の他の一部は、エネルギー状態の高い前記ガスの活性種からエネルギーを受け取り、それにより解離、電離、励起して同様に有機物、炭素、水素のイオン、励起種などの活性種となる。これにより、放電用ガスに有機物を含ませた場合と同様の還元作用が得られる。更に別の実施例では、別のガス供給手段を用いて有機物を気化させた状態で放電領域に供給することもできる。この場合にも、上述したと同様の作用効果が得られる。

【0045】放電用ガスが有機物を含む場合には、該有機物が重合して、被処理材の表面に高分子の薄膜を形成する場合がある。このような高分子薄膜の形成が好ましくない場合には、低分子の有機物を含むガスを使用するか、または放電用ガスに水分を含ませると好都合である。

【0046】図4乃至図6には、このように放電用ガスに水分または低分子の有機物を含ませるための具体的な構成が示されている。図4に示す実施例では、ガス供給装置5から表面処理装置1に放電用ガスを供給する管路15の途中にバイパスを設けて分岐し、前記放電用ガスの一部をバルブ16で調節してタンク17内に送り込む。タンク17内には、水(好適には純水)または液状の有機物18が貯留されており、ヒータ19によって水

蒸気または前記有機物の気化ガスを発生させ易くしている。タンク17内に導入された前記放電用ガスは、水蒸気または有機物18の気化ガスを含んで管路15に戻され、ガス供給装置5から直接送給される前記放電ガスと混合して、表面処理装置1に供給される。放電用ガスに混合される水蒸気または有機物の量は、バルブ16の回路及びヒータ19を調節することによって調整される。

【0047】図5に示される実施例では、ガス供給装置5から表面処理装置1に接続された管路15の途中に噴霧装置20が設けられ、これにタンク17から水または液状有機物18が供給されて、霧化した状態でガス供給装置5から送られる放電用ガスに添加される。この場合にも、タンク17内に図4と同様のヒータを設けて加熱することにより、水及び液状有機物の微粒化を促進することができる。

【0048】図6に示す実施例では、タンク17内に貯留される水または液状有機物18をヒータ19によって加熱して、水蒸気または前記液状有機物の気化ガスを発生させ、ガス供給装置5から供給される放電ガスとは別の管路21によって、表面処理装置1又は放電領域8に直接供給する。管路21はガス供給装置5と表面処理装置1とを接続する管路15の途中に接続することができ、水蒸気または有機物の気化ガスを放電ガスに混合して放電領域に供給することもできる。

【0049】本発明の表面処理方法を用いて被処理材を還元した場合の効果について実験を行なったところ、以下のような結果が得られた。放電用ガスは、ヘリウムのみ、ヘリウムとプロパンとの混合ガス、ヘリウムと酸素との混合ガス、及びヘリウムと水素との混合ガスの4種類を使用した。放電用ガスに加える水蒸気又は有機物については、デカン( $C_{10}H_{22}$ )を加える場合、デカンと水とを加える場合、及び何も加えない場合の3通りを行った。気体放電を発生させるための電源電圧は200Wとした。また、ヘリウムの流量は毎分20リットルとした。この実験により得られた結果を以下の表1に示す。

【0050】

【表1】

13

14

実施例	He以外のガス種と流量	液体の種類と流量	重合性	還元性
1	プロパン 200ccm	なし	C	A
2	なし	デカン 50ccm	C	C
3	なし	デカン 200ccm	A	A
4	酸素 200ccm	なし	C	D
5	酸素 50ccm	デカン 200ccm	A	A
6	酸素 100ccm	デカン 200ccm	C	B
7	酸素 200ccm	デカン 200ccm	C	D
8	なし	デカン 200ccm 水 200ccm	B	A
9	酸素 50ccm	デカン 200ccm 水 200ccm	C	A
10	水素 200ccm	なし	C	A

重合性 … A: 重合物が生成される  
B: 部分的に重合物が生成される  
C: 重合しない

還元性 … A: 還元する  
B: やや還元する  
C: 変化なし  
D: 逆に酸化する

【0051】表1において、液体の流量は、その液体を気化させた場合のガスとしての流量を示している。また、気体放電に関して少なくとも水素または有機物がガスまたは液体として供給されるようになっている。一般に還元を行なう場合には、被処理材の表面に重合物が形成されないことが好ましい。この表1から判るように、放電用ガスに酸素を混合すると、重合を抑制することができるが、還元性も小さくなる。また、水分を加えることによって、還元性に影響を与えることなく、重合を抑制できることが判る。

【0052】図7には、本発明による方法に使用される表面処理装置の別の実施例が示されている。この表面処理装置2は、電源23に接続された棒状の電極24が、下向きに開放された箱形をなす金属カバー25の中心に、絶縁取付具26によって電気的に浮いた状態で垂直に保持されている。金属カバー25は、接地されると共に、その内部に電極24を完全に収容し、かつその下端部27が、電極24の先端近傍まで延長して、その下方に開口28を画定している。この下端部27が電極24の対電極となる。金属カバー25内部は、放電用ガスを供給するガス供給装置29に連通している。開口28

30には、金属メッシュ30が配設され、かつその下方に表面処理しようとする基板の被処理材が配置される。

【0053】ガス供給装置29から所定の放電用ガスを供給し、金属カバー25内部を前記放電用ガスで置換する。電源23から電極24に電圧を印加すると、電極24の先端と金属カバー下端部27との間で気体放電が生じる。ガス供給装置29から金属カバー25内には連続的に放電用ガスが供給されているので、放電領域31に生成されたガス活性種は、前記放電用ガスと共に反応性ガス流32となって開口28から下方へ噴出される。この反応性ガス流に含まれる前記ガス活性種によって、前記基板が表面処理される。このとき、反応性ガス流32は、前記放電により発生したイオンが金属メッシュ30によりトラップされてニュートライズされるので、表面処理される前記基板に与えるダメージをより少なくすることができる。

【0054】また、別の実施例では、金属カバー25の下端開口28に例えばフレキシブルチューブなどの管路を接続し、その先端に設けたノズルから反応性ガス流を噴出させることができる。表面処理しようとする前記基板は、表面処理装置22本体とは別個の位置に配置さ

れ、前記管路を介して前記反応性ガス流に曝露される。これにより、被処理材である基板の形状や寸法などの処理条件に応じて、ガス流の流量やノズルの形状等を変えて処理を行なうことができるので、必要に応じた処理能力の調整が可能であり、また作業性を向上させることができる。

【0055】図8には、本発明による表面処理方法の別の実施例に使用するための表面処理装置が示されている。この表面処理装置33は、電源34に接続されかつ水平に配置された平板状の電極35を有する。電極35の下側には、所定の液体36を貯留する容器37が配置され、かつ放電用ガスを供給するためのガス供給装置38が、そのガス噴出口39を電極35と液体36の液面との間に固定される狭い空間に向けて配置されている。容器37の底部には、電極35の対電極となる接地された金属板40が、電極35に対応する位置に平行に配設されている。表面処理される被処理材41は、液体36中に浸漬して容器37の底に、金属板40に対応する位置に載置される。

【0056】上述した各実施例の場合と同様に、ガス供給装置38のガス噴出口39から所定の放電用ガスを噴出させて、電極35と液体36の液面間の前記空間を前記放電用ガスで置換する。次に電源34から電極35に電圧を印加すると、電極35と前記液面との間で気体放電が発生する。この放電領域42には、プラズマによる前記放電用ガスの活性種が生成され、該活性種が液体36中に混入して、被処理材41を表面処理する。

【0057】放電用ガスとして酸素を含むガス、例えばヘリウムと酸素との混合ガスを用いた場合には、前記気体放電により放電領域42には酸素ラジカル、オゾンなどの活性種が生成される。液体36が水、好適には純水の場合には、その中に前記オゾンが混入することによって液体36がオゾン水となり、被処理材41に対して過酸化水素水と同様の酸化分解力を発揮する。これに対し、実際に過酸化水素水を用いてウェット法により表面処理した場合には、過酸化水素水自体が高価なために処理コストが高くなり、しかも人体にとって有害であるため、取扱いに注意を要し、作業が面倒で複雑化する。本発明によれば、低コストで十分に高い酸化処理能力を得ることができ、かつ取扱いが簡単で作業性が向上する。

【0058】別の実施例では、放電用ガスとして、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $SF_6$ などのフッ素化合物を含むガスを使用することができる。この場合には、前記気体放電によってフッ素のイオン、励起種などの活性種が生成される。液体36に水を用いると、前記フッ素イオンが水に混入して液体36がフッ化水素（ $HF$ ）水になるので、被処理材41の表面をエッチングすることができる。これは、例えばシリコンウエハのウェットエッチングにおいて、その表面から酸化膜を除去するために使用することができる。

【0059】また、放電用ガスとして窒素を含むガス、例えば窒素の単体ガス、窒素とヘリウムとの混合ガス、圧縮空気などを使用することができる。液体36を硫酸とした場合には、前記気体放電により窒素のイオン、励起種などの活性種が発生し、この窒素イオンが硫酸に混入して硫酸過水アンモニウムに変化させる。これにより、液体36はアンモニア過水液と同等の洗浄能力が得られ、被処理材41の表面に付着している有機物等を除去することができる。特に、この方法は、基板などに形成されたレジストをアッシング後にウェットエッチングする場合に適用すると効果的である。

【0060】本実施例の表面処理方法によれば、上述したように放電用ガスと液体36とを適当に選択して組み合わせることによって、酸化・エッチング・洗浄等の様々な表面処理を、安価にかつ簡単に行うことができる。そして、被処理材を浸漬する前記液体の清浄度を一定の高いレベルに維持することによって、表面処理により発生する物質の汚染から被処理材を保護することができる。このような表面処理装置の変形実施例が図9に示されている。

【0061】図9の実施例では、液体36を貯留する容器37の両端に、それぞれ該液体の注入口43と排出口44とが設けられ、これらを接続する循環管路45の途中に純水再生装置46が設けられている。容器37内の液体36は、排出口44から循環管路45を介して純水再生装置46に送られ、被処理材41の表面処理などにより生じる不純物イオンやダストを除去した後、注入口43から容器37内に戻される。従って、容器37内の液体36を常に高い清浄度に保持することができ、汚染の虞が解消されるだけでなく、表面処理作業の途中で液体36を取り替える必要がなく、作業性及び生産性が向上する。純水再生装置46は、従来使用されている公知の手段であり、活性炭、イオン交換樹脂、各種フィルタ等からなり、これらを適宜選択して、又は組み合わせで構成される。また、液体36が純水以外の場合には、その液体の種類に対応したフィルタリング手段として構成されかつ使用される。

【0062】図10には、同様に液体中で被処理材を表面処理するための表面処理装置の別の実施例が示されている。本実施例の表面処理装置47は、電源48に接続された電極49と、その対電極である接地された電極50とが、ケーシング51内に一定の間隔をもって対向させて配置されている。ケーシング51は、その一端において放電用ガスを供給するガス供給装置52に接続され、かつ他端において、液体53を貯留する容器54内の底部に配置された多孔板からなるノズル55に接続されている。例えば基板である被処理材56は、容器54の液体53中に浸漬して、ノズル55の上方に配置される。本実施例では、図示されるように、容器54の大きさに対応して、多数の被処理材56が液体53中に垂直



に並列に配置されている。

【0063】ガス供給装置52からケーシング51内に放電用ガスを供給し、両電極49、50間の空間を前記放電用ガスで置換する。電源48から電極49に電圧を印加すると、前記両電極間の空間に気体放電が発生する。この放電領域57において生成される前記放電用ガスの活性種は、ガス供給装置52から放電用ガスが連続的に供給されることによって、反応性ガス流としてノズル55に送給され、液体53中に泡状となって噴出する。ノズル55を容器54の底部に配置することにより、前記反応性ガスの気泡が液体53を攪拌する作用を果し、その結果液体53は前記ガス活性種がより均一に混入して、全体的に一樣に表面処理することができる。また、前記反応性ガスの液体53への溶解効率を増すためには、ノズル55を構成する多孔板の穴径を細かくすればする程好都合である。

【0064】これにより、図8及び図9の実施例と同様に、放電用ガスの種類、及び液体53に応じて被処理材56を酸化、エッチング、洗浄などの表面処理をすることができる。しかも本実施例では、容器54とガス活性種を生成させる放電部とを別個に離隔して設け、かつ適当な管路を介して接続するように構成したので、処理条件に応じて容器の大きさや放電用ガスの供給量等を調整することによって、一度に多数の被処理材、又は様々な形状寸法・大きさの被処理材を表面処理することができる。

【0065】図11及び図12には、図8及び図9の実施例の変形例がそれぞれ示されている。これらの変形実施例では、被処理材41が容器37の外に配置されている。図8及び図9の実施例と同様に、電極35と液体36表面との間で発生させた気体放電により、ガス供給装置38から供給される放電用ガスの励起活性種を生成し、これを混入させた液体36を被処理材41に向けて配給し、栓58で流量を制御しながら被処理材表面に流す。本発明によれば、液体36及び前記放電用ガスの種類を適当に組み合わせることによって、同様に被処理材41に酸化、エッチング、アッシング等の様々な表面処理を行うことができる。

【0066】特に図12の実施例では、図9の実施例と同様に、液体36を純水再生装置46で再生処理しながら容器37に循環させ、かつ前記励起活性種を混入させた液体36を容器37から被処理材41に配給する。また、これらの変形例では、容器37に純水を連続的に供給しまたは循環させて被処理材41を表面処理しながら、その途中で栓58を閉じ、かつガス供給装置38から供給する放電用ガスの種類を変更して液体36の性質を変化させた後、栓58を再度開けることによって、被処理材41に異なる表面処理を連続的に行うことができる。

【0067】このように図11及び図12の変形実施例

によれば、気体放電を発生させる容器37の外に被処理材41を配置するので、その大きさや寸法・形状に対応して容器37を変更する必要がなく、装置全体を小型化することができる。更に、その処理能力を要求される処理の規模に応じて容易に制御することができ、必要に応じて枚葉処理及びバッチ処理が可能であり、コストの低減化を図ることができる。

【0068】また図13には、本発明による表面処理方法の別の実施例が示されている。本実施例では、液晶パネル用ガラス、ウエハ基板等の比較的大型の被処理材41が洗浄槽59内に配置され、その中に連続的に供給される純水を用いて洗浄処理される。洗浄槽59から排出した使用後の純水は、容器37に送られる。使用後の純水中には、被処理材41から除去された有機物等が含まれ、容器37の液面に浮遊している。容器37の上方には、図11、図12の実施例と同様に、電源34に接続された電極35が液面との間に僅かな間隙をもって配置され、かつ容器37の底部に接地された電極40が配設されている。

【0069】電極35と液体36表面との間にガス供給装置38から放電用ガスを供給しつつ気体放電を発生させ、これにより生成されるガス活性種を用いて液体36表面を処理する。前記放電用ガスに圧縮空気、酸素とヘリウムまたは窒素との混合ガスを用いることによって、容器37の液面に浮遊する前記有機物をアッシングして除去する。このように清浄化した純水は、洗浄槽59に送られて被処理材41の洗浄に再使用される。

【0070】このように本発明によれば、被処理材41をその大きさ、形状、寸法に拘わらず、所望の位置に固定した状態で、純水を循環させつつ清浄化することによって連続的に洗浄することができるので、特に最近の液晶パネル用ガラス基板、ウエハの大型化に対応することができ、かつ枚葉処理及びバッチ処理が可能である。また本発明によれば、純水以外の液体を用いて洗浄等の処理をする場合にも、使用後の液体を同様にアッシング処理を行うことによって、その清浄度を容易に回復し、再使用することができる。

【0071】図14には、本発明による表面処理方法を適用した液晶表示装置の配向膜形成方法が記載されている。TFT、MIM (Metal Insulator Metal)、ITO等の素子や電極パターン、またはカラーフィルタ等を形成した液晶パネルの対向基板60の上面には、有機高分子樹脂などの合成樹脂被膜61が塗布されている。基板60の上方に、本発明の大気圧下でのプラズマによる表面処理方法を適用した配向処理装置62が配置される。この配向処理装置は、電源63に接続された電極64と、その対電極として接地された電極65とを有する。電源側の電極64は、その全体がガラスまたはセラミック等の絶縁体66によって被覆されている。絶縁体66によって被覆された電極64と電極65とは、一定

19

の間隔をもって対向し、かつ図示されるように基板60及び合成樹脂被膜61の表面に対してある角度 $\alpha$ をもって傾斜するように配置されている。角度 $\alpha$ は、 $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ 度の範囲内で適当に設定される。両電極64、65間に画定される空間は、放電用ガスを供給するガス供給装置67に接続されている。

【0072】ガス供給装置67から両電極64、65間の前記空間に放電用ガスを供給しつつ、電源63から電極64に電圧を印加すると、大気圧又はその近傍圧下の前記空間内で気体放電が発生する。この気体放電は、前記放電用ガスに活性種を生成させるものであれば、グロー放電、コロナ放電、アーク放電等いずれの放電であってもよい。電極64が絶縁体66で被覆されていることによって、前記両電極間における放電状態を均一にすることができる。このとき、電源側の電極64ではなく接地点の電極65を絶縁体で被覆しても良く、また両電極を絶縁体で被覆しても良い。

【0073】前記気体放電により放電領域68に生成された放電用ガスの活性種は、ガス供給装置67から連続的に供給される放電用ガスによって、反応性ガス流として合成樹脂被膜61表面に角度 $\alpha$ をもって斜め上方から吹き付けられる。これにより、合成樹脂被膜61の表面が、図14において右方向に配向される。更に、基板60を配向処理装置62に対して相対的に前後左右方向に移動させることによって、合成樹脂被膜61全面を均一に配向処理することができる。

【0074】図15には、本発明によるラインタイプの配向処理装置の実施例が示されている。この配向処理装置69は、ガス供給装置67と、図14の実施例と同様に電源電極及び接地電極を備えた放電発生部70と、吹出ノズル71とからなる。吹出ノズル71はガラス、セラミック等の絶縁材料で形成され、所謂エアナイフのように直線上の狭幅の吹出口72を、合成樹脂被膜61を形成した基板60の表面近傍にかつ該表面向けである角度 $\alpha$  ( $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ )をもって配置されている。

【0075】ガス供給装置67から所定の放電用ガスを放電発生部70に供給し、前記電源電極に電圧を印加することによって、大気圧又はその近傍の圧力下で前記放電用ガス中に気体放電を生じさせる。この気体放電によって、放電発生部70内に生成された前記放電用ガスの活性種は、ガス供給装置67から放電用ガスが連続的に送られることによって反応性ガス流となり、図15A、Bに示すように吹出ノズル71の先端吹出口72から、基板60の合成樹脂被膜61の表面にその全幅に亘って斜め上方から角度 $\alpha$ で噴射される。

【0076】これにより、合成樹脂被膜61が図14の実施例と同様に配向される。このとき、例えば7kPa/cm<sup>2</sup>程度の圧力で前記ガス流を強く噴射すればする程、より効果的にかつ迅速に配向処理することができるので好ましい。また、基板60を配向処理装置69に対して左

20

右方向に相対移動させることによって、容易に被膜61の全面を処理することができる。また、放電発生部70と吹出ノズル71とをフレキシブルチューブ等の適当な管路により接続することもできる。

【0077】放電用ガスのガス種としては、圧縮空気、窒素と酸素との混合ガス、又は酸素とヘリウムとの混合ガス等、少なくとも酸素を含むガスを使用する。この場合、前記気体放電によってオゾン、酸素ラジカル等の励起活性種が生成される。放電用ガスに圧縮空気、又は窒素と酸素との混合ガスを用いる場合、放電発生部70の前記両電極間には、高電圧を印加する。このときの放電はコロナ放電である。放電用ガスにヘリウムと酸素との混合ガスを用いた場合には、例えば13.56MHzの高周波電源を使用し、グロー放電が発生する。

【0078】図16には、本発明による液晶パネルの配向膜形成方法の別の実施例が示されている。この実施例では、配向処理される基板73が、接地された金属板74の上に載置され、かつその直ぐ上方に金属製の電極75が配置される。電極75は、図15の実施例の吹出ノズル71と同様のエアナイフ構造からなり、ガス供給装置67に接続された通路76と細長いスリット状の吹出口77とを有する。

【0079】電極75は、図16に示すように基板73に近接させて、かつその表面に対して吹出口77から放電用ガスが斜め上方から噴出されるように配置される。ガス供給装置67から所定の放電用ガスを通路76内に供給し、かつ吹出口77から基板表面に噴射させつつ、電極75に前記電源から高周波電圧を印加する。金属板74が電極75の対電極となっており、電極75先端と基板73との間で放電が発生する。この放電領域78内では、前記放電用ガスの励起活性種が生成され、吹出口77から連続的に噴出される放電用ガスにより基板73表面に吹き付けられる。これにより、前記基板表面に所望の配向処理がなされる。

【0080】基板73の表面に図14、図15の実施例のような合成樹脂被膜が予め形成されている場合には、ヘリウムと酸素との混合ガスを使用する。この場合、上述した実施例と同様にオゾン、酸素ラジカル等の励起活性種が生成されて、前記合成樹脂被膜がアッシングと同じ表面処理により配向処理される。このように本発明によれば、非接触で配向処理を行なうことができるので、合成樹脂被膜の表面を損傷したり剥離させたりする虞がなく、しかも均一な配向付与が可能となる。また、配向膜の角度の制御は、主に前記反応性ガスを吹き付ける角度に依存し、更に部分的には電極への印加電圧、放電用ガスのガス種に依存するので、比較的容易に制御することができる。

【0081】別の実施例では、放電用ガスが常温で液体の適当な有機物を含むように選択することによって、基板表面に配向膜を直接形成することができる。例えば、

50

21

ヘリウムにデカン ( $C_{10}H_{22}$ ) を加えた場合、又はヘリウムにシリコンを加えた場合には、それぞれ樹脂膜が、所望の配向方向に重合することによって基板73表面に形成される。また、ヘリウムに酸素とシリコンとを加えた場合には、酸化ケイ素 ( $SiO_2$ ) の膜が形成される。

【0082】図17には、基板上に配向膜を直接形成するための図16の変形例が示されている。この変形例では、放電用ガスが吹出口77から基板73に対して略直角に吹き付けられるように、電極75が垂直に配置されている。基板73は、放電と同時に左右いずれかの方向に電極75と相対的に移動させる。これにより、基板の移動速度を成膜速度に合せて適当に設定することによって樹脂膜は斜めに成長させることができ、所望の配向膜が得られる。

【0083】次に、実施例を用いて本発明による液晶パネルの配向膜形成方法を具体的に説明する。

(実施例1) 配線パターンが形成されているMIM基板80表面のポリイミド被膜を、図18に示すスポットタイプの表面処理装置81を用いて、以下の条件で配向処理した。表面処理装置81は、二重構造をなす石英管82の中心に電極83を配置して制御回路84を介して電源85に接続し、石英管82の外側に配置した接地電極86との間で放電させた。石英管82内部には、外部から放電用ガスを連続的に供給し、放電領域87に生成される前記ガスの活性種を含むガス流をガス噴出口88から基板80表面に対して噴出させた。基板80は、前記ガス流に対して斜めに、 $\theta = 10 \sim 30$ 度の角度で配向した。

使用ガス： 圧縮空気

ガス圧：  $3 \sim 7 \text{ kg/cm}^2$

使用電力：  $100 \sim 200 \text{ W}$

処理時間： 20分

【0084】このように配向処理した基板80と従来のラビング処理により配向膜を形成した基板との間に液晶を挟み、かつその両側に偏光板を配設して光を照射することにより配向状態を観察した。その結果、前記ガス流を当てた前記ポリイミド被膜の部分が、該ガス流の向きに配向されていた。

【0085】(実施例2) 同様に配線パターンを設けたMIM基板80表面のポリイミド被膜を、図19A、Bに示されるラインタイプの表面処理装置89を用いて、以下の条件で配向処理した。表面処理装置89は、電源85に接続された電源90の底面にその長手方向に沿って細長いガス吹出口91が開設され、その直ぐ下方を水平に搬送される基板80表面に放電用ガスを噴出させつつ、前記ポリイミド被膜を直接放電に曝露させた。

使用ガス： ヘリウムと酸素との混合ガス

ガス流量： ヘリウム 20リットル/分

酸素 100ccm

22

使用電力：  $100 \text{ V}$ 、 $13.56 \text{ MHz}$

処理時間： 1分

【0086】実施例1と同様にして前記ポリイミド被膜の配向状態を観察したところ、基板全面に亘って良好に配向されていた。

【0087】(実施例3) 同様に配線パターンを設けたMIM基板80表面のポリイミド被膜を、図20A、Bに示すスポットタイプの表面処理装置92を用いて、以下の条件で配向処理した。表面処理装置92は、電源電極93と接地電極94との間に細長いガラス管95を挟装し、その一端から他端に向けて放電用ガスを流しながら、前記両電極間で放電を発生させた。基板80は、ガラス管95の前記他端付近に、該他端開口から噴出するガス流に対して斜めに、 $\theta = 10 \sim 30$ 度の角度で配向した。

使用ガス： ヘリウムと酸素との混合ガス

ガス流量： ヘリウム 20リットル/分

酸素 100ccm

使用電力：  $100 \text{ V}$ 、 $13.56 \text{ MHz}$

処理時間： 1分～3分

【0088】実施例1と同様にして前記ポリイミド被膜の配向状態を観察したところ、処理時間1分及び3分で配向されていることが確認された。この実施例の場合には、基板80が直接放電に曝露されないで、基板にチャージアップの虞がなく、かつ処理速度が比較的遅いので、配向処理をより容易に制御することができる。上記実施例1～3のいずれの場合にも、使用した放電用ガスの種類から、基板80のポリイミド被膜に対してアッシングと同じ表面処理によって配向処理が行われたものと考えられる。

【0089】(実施例4) 配線パターンを形成していないパイレックスガラス基板96の表面に、図21に示す表面処理装置を用いて、以下の条件で配向膜を直接形成した。この表面処理装置は、図16の実施例と同様の構成を有し、電源電極75と接地電極74上のガラス基板96との間で直接放電させる。放電用ガスは、容器98内の常温で液体の有機物99を、ガス供給装置97から送られるガスに制御弁100、101により適当に調整して混入させ、電極75内部の通路76を介してガス吹出口77から基板96表面に斜めに噴出させることにより、ガラス基板表面に有機物99の重合膜102を形成した。電極75と基板96表面との間隙は1mm、基板96に対する電極75の傾斜角度は、 $\theta = 60$ 度であった。

使用ガス： ヘリウム

ガス流量： 20リットル/分

液体有機物： OH-変成シリコン、シリコンオイル、n-デカン

使用電力：  $150 \text{ W}$

【0090】重合膜102を形成した2枚の基板96間

に液晶を挟んで同様に配向状態を観察したところ、重台膜102のガス吹出口77に近い部分103は、配向されていなかったが、ガス吹出口77から遠い部分102が配向されていた。

【0091】(実施例5) 実施例4と同じガラス基板96の表面に以下の条件で配向膜を直接形成した。図22に示すように、接地電極74上に配置したガラス基板96表面と電源電極105との間で直接放電させ、かつガス吹出口106から放電領域に横方向から放電用ガスを噴出させた。前記放電用ガスには、実施例4と同じものを使用し、前記基板表面に重台膜102が形成された。

使用ガス : ヘリウム

ガス流量 : 20リットル/分

液体有機物 : OH-変成シリコン、シリコンオイル、n-デカン

使用電力 : 150W

【0092】重台膜102は、実施例4と同様に、ガス吹出口106に近い部分103は配向されていなかったが、遠い部分104は配向されていた。

【0093】(実施例6) 実施例4と同じガラス基板96の表面に、図23に示す表面処理装置を用いて、以下の条件で配向膜を直接形成した。この表面処理装置は、実施例4と同様に高温で液体の有機物99を噴出させた放電用ガスを誘電体107内部に供給し、該誘電体内部の電源電極108と外部の接地電極109との間で放電を発生させ、該放電による前記ガスの活性化を含むガスをガス吹出口110からガラス基板96表面に斜めに60度の角度で噴射して、その全面に亘って重台膜111を形成した。この重台膜は、液晶のプレチルト角が90度であり、配向されていなかった。

使用ガス : ヘリウム

ガス流量 : 20リットル/分

液体有機物 : OH-変成シリコン

使用電力 : 150W

【0094】次に、図24に示すように、接地電極112上に載置したガラス基板96を水平に搬送しながら、電源電極113との間で直接放電させた。ガス供給装置114から放電用ガスとして、ぬれ性向上の表面処理によく使用されるヘリウム、窒素、圧縮空気等を供給した。この結果、基板96全面において重台膜111が良好に配向された。

【0095】(実施例7) 配線パターンを設けたMIM基板を用いて、実施例6と同一の実験を行った。前記基板表面には、実施例と同様に良好に配向された重台膜が形成された。

【0096】以上、本発明の好適な実施例について詳細に説明したが、本発明は、その技術的範囲内において、上記実施例に様々な変形・変更を加えて実施することができる。例えば、図1及び図7の表面処理装置において

も、図14の実施例と同様に電極を絶縁体又は誘電材料で被覆し、より均一な放電を発生させると共に、放電による電極の損耗、及びそれにより生成される物質による被処理材の汚染を防止することができる。また、表面処理装置の電極を平板状に形成し、かつ垂直に配置することによって、その長手方向に直線上に放電を発生させる、所謂ラインタイプの表面処理装置として用いることができる。また、表面処理装置の電極構造として、上記実施例のもの以外に、例えば本願出願人による特開平5-113204号明細書に記載されるような、誘電体材料で形成されたガス流路内に放電用ガスを導入し、その外部に配置した電極に高周波電圧を印加して、前記ガス流路内に大気圧近傍の圧力下で気体放電を発生させ、それにより生成されるガス活性化種を利用して表面処理する構造のものも、同様に使用することができる。

【0097】

【発明の効果】本発明は、以上のように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

【0098】請求項1記載の基板の表面処理方法によれば、基板表面の金属層を容易にかつ高速で、該基板の他の部分、例えば電子部品等にダメージを与えることなく酸化させて、その表面に金属酸化物の被膜を形成することができるので、基板上に形成された配線や電極等の腐食を有効に防止して、電子回路の信頼性を向上させ、かつ寿命を長くすることができる。

【0099】請求項2記載の多層配線基板の形成方法によれば、請求項1記載の表面処理方法を利用することによって、第1の金属配線の表面が金属酸化物により被覆されて耐食性を有するので、第2の金属配線をエッチングする際に下側の第1の金属配線までエッチングされる虞がなく、それらの間に形成される層間絶縁膜を、その本来の絶縁機能以上に不必要に厚く形成する必要がなくなり、薄くすることができるので、その成膜に要する時間が短縮されかつコストが低減して、生産性の向上を図ることができると共に、基板の薄型化に対応することができる。

【0100】また、請求項3記載の基板の表面処理方法によれば、基板表面の金属酸化物の層を容易にかつ高速で、該基板の他の部分、例えば電子部品等にダメージを与えることなく還元して金属化することができるので、この金属酸化物層がITO等の透明電極の場合には、その膜厚を薄くして所望の透明度を維持しつつ、低抵抗化を図ることにより所望の電気的性能を確保することができる。

【0101】請求項7記載の表面処理方法によれば、使用する液体及び放電用ガスを適当に選択することによって、該液体に例えば、過酸化水素水、アンモニア過水液等と同程度の酸化、エッチング、洗浄等の表面処理能力を安価に付与し、又は洗浄等の表面処理に用いた液体自体を簡単に浄化して安価に再使用することができ、コ

ストの低減を図ることができると共に、取扱いが比較的容易で安全なため、作業性が大幅に向上する。特に液体に対する放電と該液体を用いた被処理材の表面処理とを別個に行うことによって、被処理材の寸法・形状や場所に関らず表面処理が行われ、必要に応じて枚葉処理・バッチ処理が可能となり、被処理材に対して異なる表面処理を連続して行うことができ、装置の小型化及び処理能力の向上が図られる。そして、かかる表面処理方法は、請求項10記載の表面処理装置のように構成することによって、比較的簡単な構成により低コストで実現することができる。

【0102】また、請求項14記載の表面処理方法によれば、気体放電を生じさせる部分と被処理材を表面処理する部分とを別個の位置に設け、これらを接続してガス活性種を含むガスを液体に供給し、かつこれを被処理材に用いて表面処理することができるので、処理条件、例えば処理目的、被処理材の形状・寸法や一度に処理すべき個数等、または気体放電に使用するガスの種類や放電させる環境等に応じた表面処理が可能で、処理能力を適当に調整することができる。また、目的、用途に応じて枚葉処理・バッチ処理を使い分けすることもでき、放電用ガスの取扱い等処理作業が比較的容易かつ安全であり、生産性の向上を図ることができる。そして、かかる表面処理方法は、請求項16記載の表面処理装置のように構成することによって、比較的簡単な構成により低コストで実現することができる。

【0103】請求項19記載の液晶パネルの配向膜形成方法によれば、ガス活性種を含むガス流を基板表面に斜めに噴射することによって、基板表面の合成樹脂被膜に非接触で配向処理ができ、又は請求項22記載の方法によれば、基板表面に直接配向膜を形成できるので、従来のように配向膜を損傷したり剥離する虞れがなく、歩留りが向上すると共に、処理時間が短くかつ枚葉処理が可能のため、生産性が大幅に向上し、コストの低減を図ることができる。

【0104】更に、本発明による表面処理方法及び装置は、上述したいずれの場合にも、減圧環境を必要としないので、装置全体の構成を簡単にかつ小型化することができると共に、大気圧近傍の圧力下で気体放電を発生させるので、電子・イオンが励起値に比して少ないから被処理材に与えるダメージを少なくすることができ、かつ高速度で表面処理できるので、コスト低減を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による基板の表面処理方法に使用される表面処理装置の構成を概略的に示す図である。

【図2】A図及びB図からなり、本発明による基板の表面処理方法を用いて多層配線を形成する工程を示す図である。

【図3】本発明により還元処理を行なうガラス基板を示

す平面図である。

【図4】本発明による還元処理において放電用ガスに水蒸気または有機物の気化ガスを含ませるための構成を示すブロック図である。

【図5】図4と異なる別の構成を示すブロック図である。

【図6】図4と更に異なる別の実施例を示すブロック図である。

【図7】本発明の表面処理方法に使用する表面処理装置の別の実施例を示す図である。

【図8】図7とは別の表面処理方法の実施例に使用する表面処理装置を示す図である。

【図9】図8の変形例を示す図である。

【図10】図7とは更に別の実施例に使用する表面処理装置を示す図である。

【図11】図8の別の変形例を示す図である。

【図12】図9の変形例を示す図である。

【図13】本発明による表面処理方法の別の実施例を示す図である。

【図14】本発明による表面処理方法を用いて液晶パネルの配向膜形成方法を説明するための図である。

【図15】図Aは、ラインタイプの配向処理装置の実施例を概略的に示す側面図、図Bはその上面図である。

【図16】図15と異なる配向処理装置の実施例を示す図である。

【図17】図16の実施例の変形例を示す図である。

【図18】スポットタイプの表面処理装置を用いた液晶パネルの配向処理方法を示す図である。

【図19】図Aは、液晶パネルの配向処理方法に使用するラインタイプの表面処理装置を示す側面図、図Bはその部分断面図である。

【図20】図Aは、同じく液晶パネルの配向処理方法に使用するスポットタイプの表面処理装置を示す側面図、図Bはその端面図である。

【図21】本発明による液晶パネルの配向膜形成方法を概略的に示す図である。

【図22】図21の変形例を示す図である。

【図23】本発明による液晶パネルの配向膜形成方法の別の実施例において、その前半の工程を示す図である。

【図24】図23の実施例における後半の工程を示す図である。

【符号の説明】

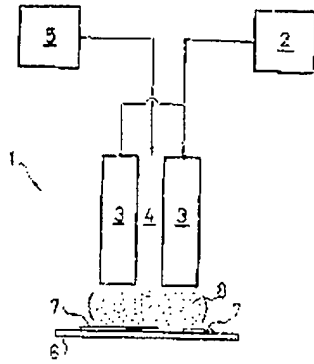
- 1 表面処理装置
- 2 電源
- 3 電極
- 4 空間
- 5 ガス供給装置
- 6 基板
- 7 金属配線
- 8 放電領域

9 金属酸化膜  
 10 S:O<sub>2</sub>層  
 11 金属膜  
 12 ガラス基板  
 13 透明電極  
 14 表示領域  
 15 管路  
 16 バルブ  
 17 タンク  
 18 水または液状有機物  
 19 ヒータ  
 20 噴霧装置  
 21 管路  
 22 表面処理装置  
 23 電源  
 24 電極  
 25 金属カバー  
 26 絶縁取付具  
 27 下槽部  
 28 開口  
 29 ガス供給装置  
 30 金属メッシュ  
 31 放電領域  
 32 反応性ガス流  
 33 表面処理装置  
 34 電源  
 35 電極  
 36 液体  
 37 容器  
 38 ガス供給装置  
 39 ガス噴出口  
 40 金属板  
 41 被処理材  
 42 放電領域  
 43 注入口  
 44 排出口  
 45 循環管路  
 46 純水再生装置  
 47 表面処理装置  
 48 電源  
 49 50 電極  
 51 ケーシング  
 52 ガス供給装置  
 53 液体  
 54 容器  
 55 ノズル  
 56 被処理材  
 57 放電領域  
 58 栓  
 59 洗浄槽

60 基板  
 61 合成樹脂被膜  
 62 配向処理装置  
 63 電源  
 64 65 電極  
 66 絶縁体  
 67 ガス供給装置  
 68 放電領域  
 69 配向処理装置  
 10 70 放電発生部  
 71 吹出ノズル  
 72 先端吹出口  
 73 基板  
 74 金属板  
 75 電極  
 76 通路  
 77 吹出口  
 78 放電領域  
 80 MIM基板  
 20 81 表面処理装置  
 82 石英管  
 83 電極  
 84 制御回路  
 85 電源  
 86 接地電極  
 87 放電領域  
 88 ガス噴出口  
 89 表面処理装置  
 90 電源  
 30 91 ガス吹出口  
 92 表面処理装置  
 93 電源電極  
 94 接地電極  
 95 ガラス管  
 96 ガラス基板  
 97 ガス供給装置  
 98 容器  
 99 有機物  
 100、101 制御弁  
 40 102 重合機  
 103、104 部分  
 105 電源電極  
 106 ガス吹出口  
 107 誘電体  
 108 電源電極  
 109 接地電極  
 110 ガス吹出口  
 111 重合機  
 112 接地電極  
 50 113 電源電極

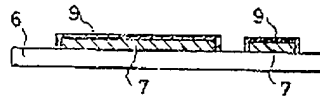
## 114 ガス供給装置

【図1】

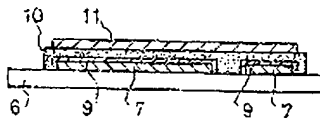


【図2】

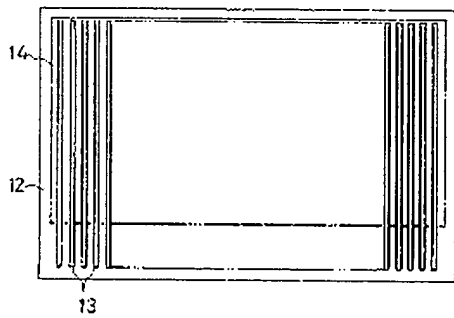
(A)



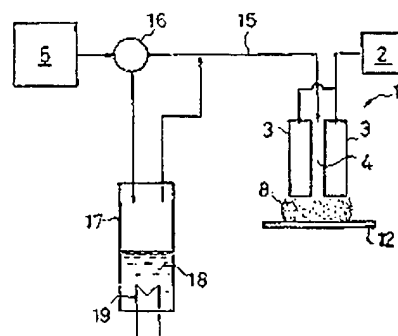
(B)



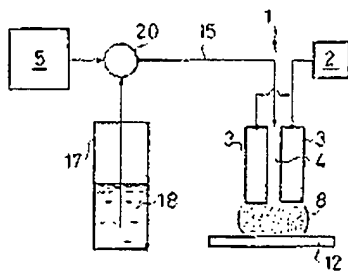
【図3】



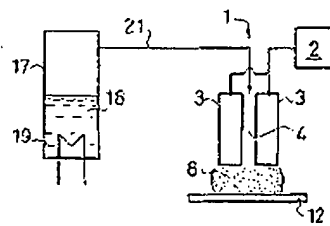
【図4】



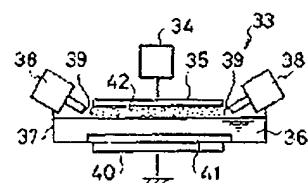
【図5】



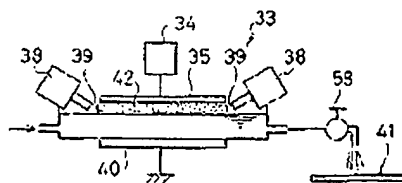
【図6】



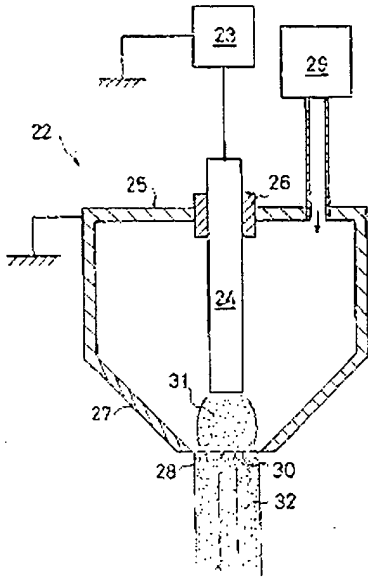
【図8】



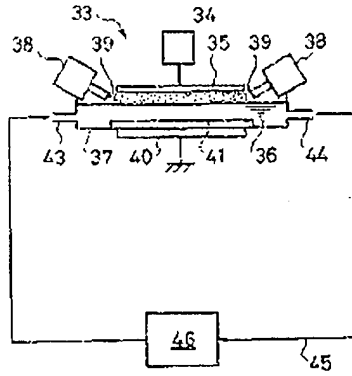
【図11】



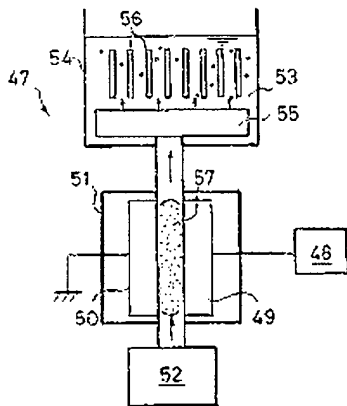
【図7】



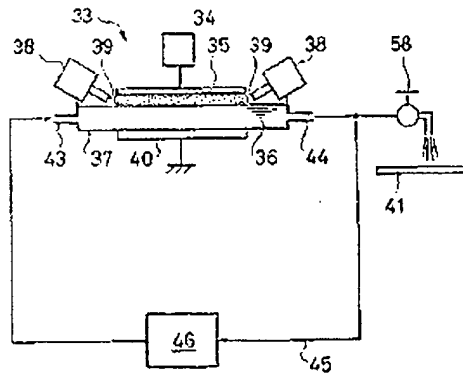
【図9】



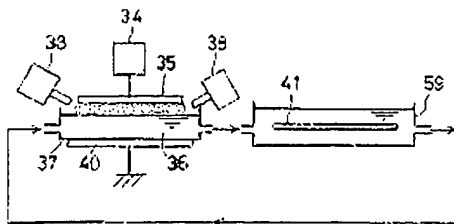
【図10】



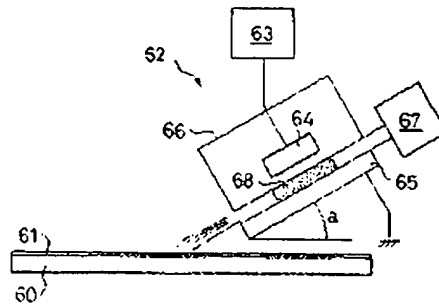
【図12】



【図13】

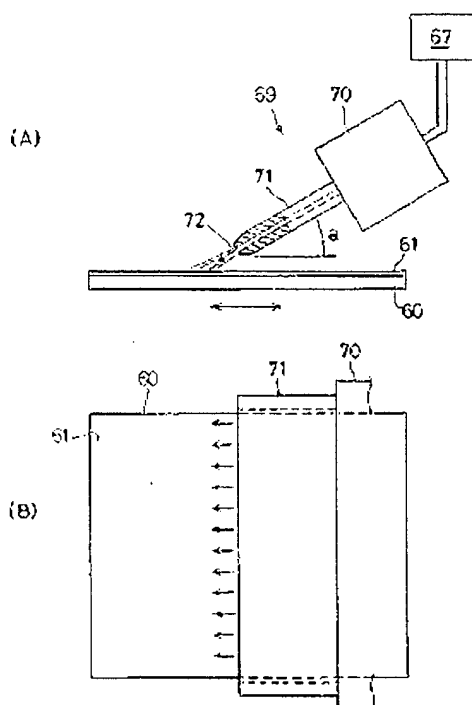


【図14】

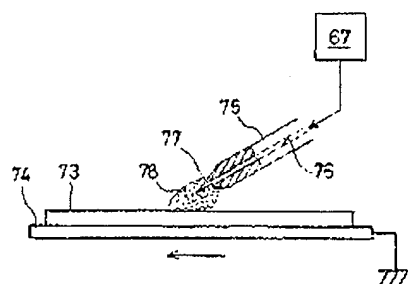




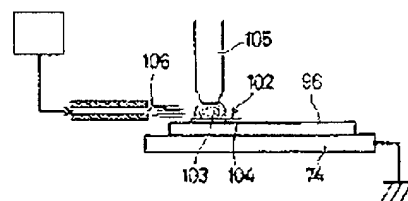
【図15】



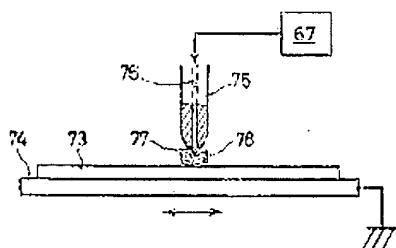
【図16】



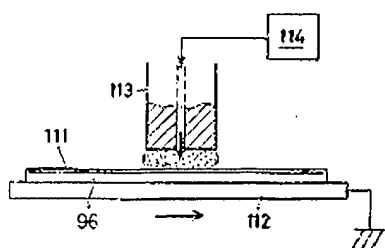
【図22】



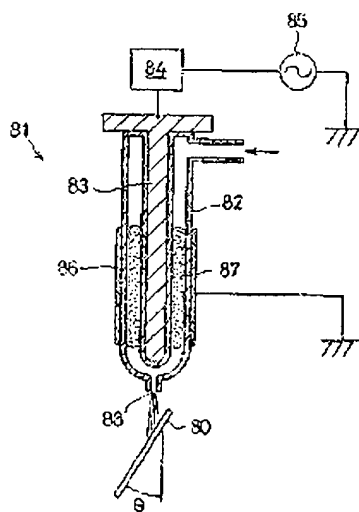
【図17】



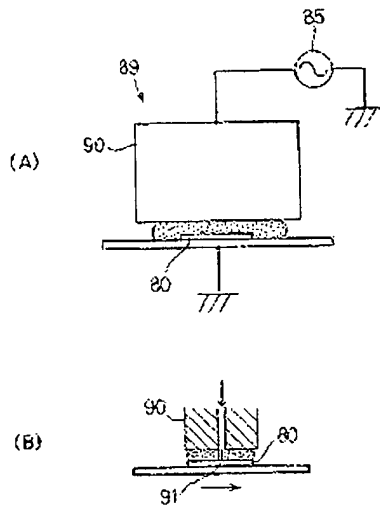
【図24】



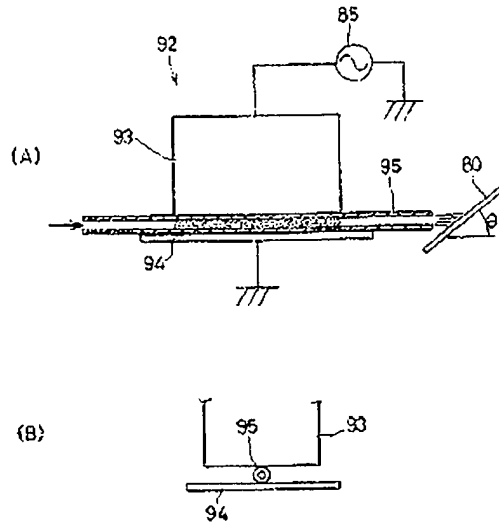
【図18】



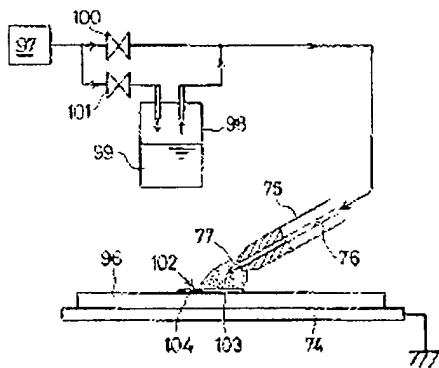
【図19】



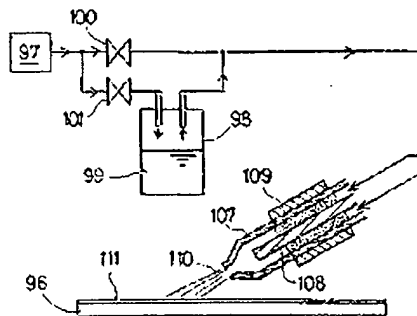
【図20】



【図21】



【図23】



フロントページの続き

(72)発明者 宮下 武  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 片上 信  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第2区分  
 【発行日】平成14年7月19日(2002.7.19)

【公開番号】特開平8-78529  
 【公開日】平成8年3月22日(1996.3.22)  
 【年次号数】公開特許公報8-786  
 【出願番号】特願平7-97470  
 【国際特許分類第7版】

H01L 21/768  
 G02F 1/1333 500  
 1/1343

H01L 21/314

【F I】

H01L 21/90 L  
 G02F 1/1333 500  
 1/1343  
 H01L 21/314 Z

【手続補正書】

【提出日】平成14年4月1日(2002.4.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 大気圧またはその近傍の圧力下で少なくとも酸素を含むガス中に気体放電を生じさせ、前記放電により生成される前記ガスの活性種に、基板に形成された金属層を曝露させ、前記金属層の表面を酸化させることを特徴とする基板の表面処理方法。

【請求項2】 基板上に形成された第1の金属配線を絶縁膜で被覆し、前記絶縁膜の上に形成した金属膜をエッチングすることによって、第2の金属配線を所望のパターンに形成する多層配線基板の形成方法であって、

前記絶縁膜を形成する前に、大気圧またはその近傍の圧力下で少なくとも酸素を含むガス中に気体放電を生じさせ、前記放電により生成される前記ガスの活性種に前記第1の金属配線を曝露させる工程を含むことを特徴とする多層配線基板の形成方法。

【請求項3】 大気圧またはその近傍の圧力下で少なくとも水素または有機物を含むガス中に気体放電を生じさせ、前記放電により生成される前記ガスの活性種に、基板に形成された金属酸化物の層を曝露させ、前記金属酸化物層を還元させることを特徴とする基板の表面処理方法。

【請求項4】 液体の表面付近において大気圧またはその近傍の圧力下で所定のガス中に気体放電を生じさせることを特徴とする表面処理方法。

【請求項5】 液体容器と、前記容器内の液面付近において大気圧またはその近傍の圧力下で所定のガス中に気体放電を生じさせる手段と、前記容器内の液面付近に前記所定のガスを供給するための手段とからなることを特徴とする表面処理装置。

【請求項6】 大気圧またはその近傍の圧力下で所定のガス中に気体放電を生じさせ、前記気体放電により生成される前記ガスの活性種を含むガスを液体中に供給し、前記液体を用いて被処理物を表面処理することを特徴とする表面処理方法。

【請求項7】 液体容器と、大気圧またはその近傍の圧力下で所定のガス中に気体放電を発生させる手段と、前記気体放電により生成される前記ガスの活性種を含むガスを前記容器の液体中に供給する手段とからなることを特徴とする表面処理装置。

【請求項8】 液晶パネルの基板表面に配向膜を形成するための方法であって、

大気圧又はその近傍の圧力下で所定のガス中に気体放電を生じさせ、前記放電により生成される前記ガスの活性種を含むガス流を前記基板表面に向けて、付与しようとする配向方向に合せて斜めに噴射することにより、前記活性種を前記基板表面に曝露させることを特徴とする液晶パネルの配向膜形成方法。

【請求項9】 液晶パネルの基板表面に配向膜を形成するための方法であって、

大気圧又はその近傍の圧力下で気体放電を生じさせ、高温で液体の有機物を含む所定のガスを、前記放電に曝露される前記基板表面に向けて付与しようとする配向方向に噴射し、前記放電により生成される前記ガスの活性種により前記基板表面に被膜を形成することを特徴とする

特開平 8-78529

液晶パネルの配向膜形成方法。